

**Polymere Leuchtdioden:  
Entwicklung und Anwendung funktionalisierter  
Ladungstransport- und Emitter-Materialien**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Marc Debeaux

aus Wittingen

1. Referent:	Professor a. D. Dr. Henning Hopf
2. Referent/in:	Professor Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
eingereicht am:	14. April 2010
mündliche Prüfung (Disputation) am:	5. Juli 2010

Druckjahr 2010

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### *Publikationen:*

P. G. Jones, M. Debeaux, A. Weinkauf, H. Hopf, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Acta Cryst.* **2010**, E66, m66–67: „*mer-Bis[3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2 C^I$ ,N]{5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-[3-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]-1,2,4-triazol-1-ido}-iridium(III) methanol solvate*”.

M. Debeaux, M. W. Thesen, D. Schneidenbach, H. Hopf, S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 399–408: „*Charge-Transporting Polymers based on Phenylbenzoimidazole Moieties*”.

### *Tagungsbeiträge:*

M. Debeaux, S. Ammermann, H. Hopf, S. Janietz, W. Kowalsky, H. Krüger, M. W. Thesen, A. Wedel, U. J. Weinaug, H.-H. Johannes: „*Novel Styrene Functionalized Materials for Phosphorescent Polymers*”, 7<sup>th</sup> International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (ICEL-7), Dresden, 03.–06. September **2008**.

M. Debeaux, S. Ammermann, H. Hopf, W. Kowalsky, H. Krüger, M. W. Thesen, A. Wedel, U. J. Weinaug, H.-H. Johannes: „*Novel Styrene Based Monomers for Application in PLEDs*”, 14<sup>th</sup> International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL 2008), Rom (Italien), 09.–12. September **2008**.



Le savant et l'artiste créateurs sont,  
d'un point de vue intellectuel,  
des frères jumeaux.

*Georges Urbain (1924)*<sup>[1]</sup>



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2006 bis Oktober 2009 im Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig unter der Betreuung von Herrn Dr. Hans-Hermann Johannes (Institut für Hochfrequenztechnik) und unter der Anleitung von Herrn Prof. a. D. Dr. Henning Hopf (Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig) angefertigt. Meinen Mentoren bin ich für die herausfordernde Aufgabenstellung und ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft zu meinem größten Dank verpflichtet.

Ich danke dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) als Projektträger im Rahmen des Teilvorhabens „OPTIMAT“ (01 BD 0687) im Konsortium „CARO“.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich:

- den spektroskopischen Abteilungen der TU Braunschweig, vertreten durch apl. Prof. Dr. Ludger Ernst und Dr. Kerstin Ibrom (NMR), Karin Kadhim (UV/IR) und Herrn Dr. Uli Papke (MS),
- Prof. Dr. Peter G. Jones und Andreas Weinkauff (Röntgenstrukturabteilung),
- dem Institut für pharmazeutische Chemie (Elementaranalysen) der TU Braunschweig,
- dem Zentralen Lager für Chemikalien der TU Braunschweig,
- Michael Szmatoła (gaschromatographische Messungen),
- Dr. Kai Brandhorst, Jan Frähmcke, Dr. Jörg Grunenberg und Prof. Dr. Marcus Elstner (*molecular modeling*),
- den Studienarbeitern Christoffer Oswald und Mario Wolter (*molecular modeling*),
- den studentischen Hilfskräften Insa Bergmann, Dennis Chercka, Christoph Geffert, Julia Rudloff, Steffen Schaumburg und Marta Zaremba,
- meinen Praktikanten/innen im Fortgeschrittenen-Praktikum Organische Chemie Eike Blume, Nelson Lloyd Brock, Torsten Kolb, Nadine Schulze, Maik Veckenstedt und Rongrong „Claudia“ Xiao und
- den Auszubildenden Jan Behrens, Jessica Bunge, Denise Fischer, Jan Neumann, Josefine Ohnesorge, Nancy Paetsch, Jendrik Pufahl, Sophia Schurig und Markus Sobik.

Mein großer Dank gilt ferner Dr. Silvia Janietz, Manuel W. Thesen, Dr. Hartmut Krüger und Dr. Armin Wedel vom Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP, Potsdam) für die enge und erfolgreiche Zusammenarbeit im Projekt „CARO“.

Ich bedanke mich bei Dr.-Ing. Hassan Gargouri und Daniel Schneidenbach für die Prozessierung von eigenen OLED-Materialien und die sehr gute Zusammenarbeit. Vielen Dank richte ich an Tarik Cheema und Georgios Markopoulos für die Korrektur meiner englischen Zusammenfassung. Herrn Dr. Mike J. Zöllner sei herzlich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit, unendlich viele Diskussionen und eine große Fülle an „*Mensa-Alternativ-Ideen*“ gedankt.

In besonderer Weise danke ich allen ehemaligen und aktiven Mitgliedern der Arbeitskreise Kowalsky, Hopf und Jahn für ein stets sehr angenehmes und familiäres Arbeitsumfeld.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky danke ich herzlich für die Übernahme des Ko-referats.

Aus vollem Herzen danke ich meiner Familie für die liebevolle und umfassende Unterstützung während des Studiums und meiner Promotionszeit.



## Verzeichnis über häufig verwendete Abkürzungen

ACAC	Acetylacetonat (-Ligand)
AFM	Rasterkraftmikroskop ( <i>atomic force microscope</i> )
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion ( <i>attenuated total reflection</i> )
ber.	berechnet
br.	breit
CIE	<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i> (hier: 1931-Koordinaten)
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
dfppy-H	2,4-Difluorphenyl-2-pyridin
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPV	differenzielle Pulsvoltammetrie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EL	Elektrolumineszenz
ESI	Elektrospray-Ionisation
FC	<i>Flash</i> -Chromatographie
Fc	Ferrocen
fpmqx-H	2-(4-Fluorphenyl)-3-methylchinoxalin (2-(4- <i>fluorophenyl</i> )-3- <i>methyl-quinoxaline</i> )
fwhm	Halbwertsbreite ( <i>full width at half maximum</i> )
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HOMO	höchstbesetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )

HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie ( <i>high resolution mass spectrometry</i> )
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HV	<b>H</b> och <b>v</b> akuum
IR	<b>I</b> n <b>f</b> ra <b>r</b> ot
ISC	<i>intersystem crossing</i>
ITO	Indiumzinnoxid ( <i>indium tin oxide</i> )
LC	liganden <b>z</b> entriert ( <i>ligand centered</i> )
LUMO	niedrigstbesetztes Molekülorbital ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
Lit.	<b>L</b> iteratur
m	mittel ( <i>medium</i> ) (IR-Spektroskopie)
min.	<b>M</b> inuten
MS	<b>M</b> assenspektrometrie
MLCT	<b>M</b> etall- <b>z</b> u- <b>L</b> igand-Ladungstransferübergang ( <i>charge transfer</i> )
NMR	Kernmagnetische Resonanz ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
OLED	Organische Leuchtdiode ( <i>organic light-emitting diode</i> )
PBI	1,2-Diphenyl-1 <i>H</i> - <b>b</b> enz[ <i>d</i> ]imidazol
PDI	<b>P</b> oly <b>d</b> ispersitäts <b>i</b> ndex
PEDOT:PSS	<b>P</b> oly(3,4-ethylendioxythiophen) dotiert mit <b>P</b> oly(styrolsulfonat)
PIC	<b>P</b> icolinat
PL	<b>P</b> hoto <b>l</b> umineszenz
PLED	polymere Leuchtdiode ( <i>polymeric light-emitting diode</i> )
ppm	Teile von einer Million ( <i>parts per million</i> )
PPV	<b>P</b> oly( <i>p</i> -phenylenvinyl <b>e</b> n)
ppy-H	<b>2</b> -Phenyl <b>p</b> yridin
PTAP-H	<b>2</b> -(3-Phenyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-yl) <b>p</b> yridin
q	<b>Q</b> uartett (NMR-Spektroskopie)
Raumtemp.	<b>R</b> aum <b>t</b> emperatur
rel. Int.	<b>r</b> elative <b>I</b> ntensität
Schmp.	<b>S</b> chmelz <b>p</b> unkt
s	<b>S</b> ingulett (NMR-Spektroskopie)
s	stark ( <i>strong</i> ) (IR-Spektroskopie)
sh.	Schulter ( <i>shoulder</i> )
t	<b>T</b> riplett (NMR-Spektroskopie)

THF	<b>Tetra</b> hydrofuran
TPBI	1,3,5-Tris(1- <b>p</b> henyl-1 <i>H</i> -benz[ <i>d</i> ]imidazol-2-yl)benzol
UV/Vis	ultraviolett / sichtbar ( <i>visible</i> )
verd.	<b>ver</b> dünnt
vs	sehr stark ( <i>very strong</i> ) (IR-Spektroskopie)
w	schwach ( <i>weak</i> ) (IR-Spektroskopie)
Zers.	<b>Z</b> ersetzung



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>15</b>
<b>2 Organische Leuchtdioden.....</b>	<b>17</b>
2.1 Aufbau und Prozessierung .....	17
2.2 Funktionsweise.....	19
2.3 Ladungstransportmaterialien.....	23
2.4 Emittermaterialien.....	24
2.5 Ambipolare Materialien .....	27
2.6 Polymer-Konzepte.....	28
<b>3 Aufgabenstellung und Lösungsansatz .....</b>	<b>31</b>
<b>4 Funktionalisierte Ladungstransportmaterialien.....</b>	<b>33</b>
4.1 Synthesen .....	33
4.2 Kristallstrukturen.....	45
4.3 Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften.....	49
4.4 Polymere.....	65
4.5 PLED-Bauteile .....	69
<b>5 Funktionalisierte Emittermaterialien.....</b>	<b>75</b>
5.1 Synthesen .....	75
5.2 Charakterisierung der Iridium-Komplexe .....	87
5.3 Kristallstrukturen.....	90
5.4 Photophysikalische Eigenschaften .....	93
5.5 OLED-Bauteile.....	101
<b>6 Zusammenfassung &amp; Summary.....</b>	<b>113</b>
<b>7 Experimenteller Teil .....</b>	<b>121</b>
7.1 Arbeitsmittel, Geräte und Techniken .....	121

7.2 Transportmaterialien .....	123
7.3 Liganden.....	160
7.4 Iridium-Komplexe.....	173
<b>8 Kristallstrukturdaten.....</b>	<b>207</b>
<b>9 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>247</b>

# 1 Einleitung

Im Jahre 1879 entwickelte der amerikanische Erfinder EDISON die erste kommerziell erfolgreiche elektrische Glühlampe.<sup>[2,3]</sup> Der Fortschritt der Glühlampe verdrängte sehr schnell die bis dahin übliche Gaslampe, da sie sich als deutlich langzeitstabiler und effizienter erwies. Heute, über 130 Jahre nach ihrer Entwicklung, ist diese Erfolgsgeschichte politisch gestoppt worden. Im März 2009 wurde durch die Kommission der Europäischen Union ein Stufenplan verabschiedet, der Verkaufsverbote für Glühlampen niedriger Energieeffizienzen seit September 2009 vorsieht.<sup>[4]</sup>

Alternativen zu den klassischen Glühlampen sind Halogenlampen, die besonders energieeffizienten Energiesparlampen und zunehmend auch Leuchtdioden (LED) basierend auf anorganischen Halbleitern. Energiesparlampen finden dabei hauptsächlich als Beleuchtungen in den Haushalten Anwendung, LEDs hingegen in Scheinwerfern, Taschenlampen und Lichtzeichenanlagen.<sup>[5]</sup>

Während sich zurzeit ein drastischer Wandel in den Beleuchtungsanwendungen – weg von der Glühlampe – vollzieht, hat dieser in den Bildschirmtechnologien bereits stattgefunden. Im Jahre 1897 entwickelte der Nobelpreisträger BRAUN die nach ihm benannte Kathodenstrahlröhre, die Braunsche Röhre. Sie ebnete den Weg für die spätere Massenproduktion von Fernsehern und Computermonitoren.<sup>[6]</sup> Bauform und hoher Stromverbrauch waren jedoch für den mobilen Einsatz nicht geeignet, sodass die Entwicklung tragbarer Computer die Technologie der Flüssigkristallbildschirme (LCD) vorantrieb.<sup>[7]</sup> Sie weisen einen geringen Stromverbrauch auf, sind heute für mobile Anwendungen unerlässlich und verdrängen auch auf dem Unterhaltungsmarkt die klassischen Kathodenstrahlröhren.

Mit den organischen Leuchtdioden (OLED) ist eine zukünftige Technologie bereits heute Gegenstand der aktuellen Forschung. Sie könnte schon bald sowohl Beleuchtungs- als auch Anzeigeelemente revolutionieren.<sup>[8]</sup> OLEDs beruhen auf der Elektrolumineszenz organischer Materialien, die erstmals 1953 unter dem Einfluss eines starken elektrischen Feldes in der Arbeitsgruppe von BERNANOSE beobachtet wurde.<sup>[9]</sup> Der Durchbruch gelang allerdings erst im Jahre 1984 als die Chemiker TANG und VANSLYKE bei EASTMAN-KODAK eine OLED mit einer Betriebsspannung unter 10 V patentierten.<sup>[10,11]</sup> Während TANG und VANSLYKE in ihrem ersten Bauelement kleine Moleküle einsetzten, zeigten BURROUGHS et al. im Jahre 1990 erstmals die Elektrolumineszenz an einem Polymerfilm.<sup>[12]</sup> Daraufhin entwickelten sich OLEDs als ein äußerst interessantes und interdisziplinäres Forschungsgebiet, auf dem in den letzten 20 Jahren viele Fortschritte erzielt wurden.

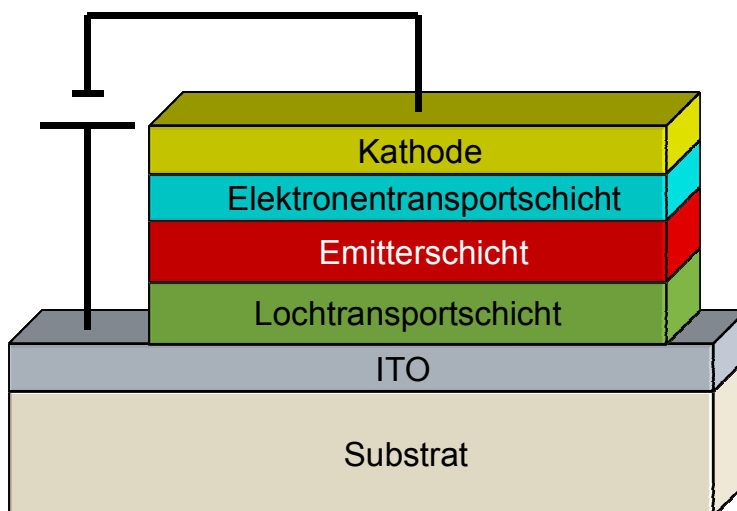
Organische Leuchtdioden lassen sich sehr dünn herstellen und zeigen hohe Effizienzen bei niedrigen Betriebsspannungen. Mit ihnen lassen sich sowohl Beleuchtungsanwendungen als auch Anzeigenelemente realisieren. Letztere lassen sich nicht nur transparent sondern auch flexibel gestalten, ein Vorteil, der in dieser Form mit keiner anderen Technologie verwirklicht werden kann.<sup>[13,14]</sup> Dies macht OLEDs nicht nur für mobile Anwendungen, sondern auch als neuartige Design-Elemente interessant. Die „leuchtende Tapete“, die von der chemischen Industrie als Zukunftsprodukt beworben wird, scheint in greifbare Nähe zu rücken.<sup>[15]</sup>



## 2 Organische Leuchtdioden

### 2.1 Aufbau und Prozessierung

Der allgemeine Aufbau von organischen Leuchtdioden geht auf die Arbeiten von TANG und VANSLYKE zurück.<sup>[10]</sup> Zwischen zwei Elektroden, von denen mindestens eine transparent sein muss, ist ein Stapel organischer Materialien eingebettet, der insgesamt eine Schichtdicke von etwa nur 100 nm besitzt (Abbildung 1).<sup>[16,17]</sup> Die Dicke einer gesamten OLED ist somit hauptsächlich durch die Dicke des Substrates vorgegeben, auf dem das Bauteil aufgebaut wird. Im Regelfall dient ein mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glas als Trägersubstrat. Wird anstelle eines Glases eine Folie verwendet, so lassen sich auch flexible Bauteile herstellen.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau einer organischen Leuchtdiode.

ITO ist ein halbleitendes Mischoxid, das als dünne Schicht im sichtbaren Spektralbereich nahezu transparent vorliegt. Die ITO-Schicht wird in einer konventionellen organischen Leuchtdiode als Anode verwendet. Als Kathodenmaterialien dienen Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit, wie z.B. Aluminium oder Kalzium, die im Ultrahochvakuum thermisch aufgedampft werden können. Das in der OLED unter Anlegen einer Spannung entstehende Licht kann an der Kathode gespiegelt werden und wird schließlich an der Anodenseite ausgekoppelt. Durch Strukturierung von Anode und Kathode lassen sich Passiv-Matrix-Anzeigen und andere strukturierte Anzeigenelemente realisieren. Aktiv-Matrix-Anzeigen lassen sich mit Hilfe von Dünnschichttransistoren (TFT) herstellen.<sup>[19,20]</sup>

Der organische Stapel besteht aus mindestens einer organischen Schicht, jedoch werden

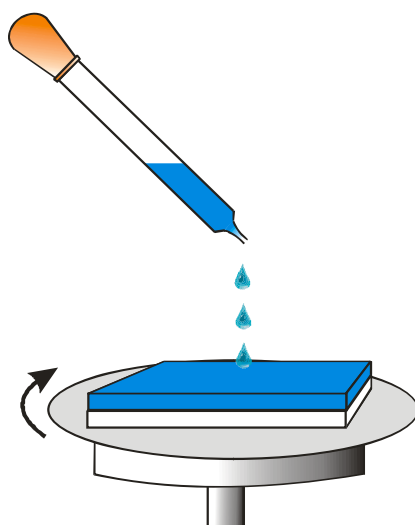
besonders effiziente Bauteile erst durch Stapelung verschiedener Materialien erzielt. Als organische Materialien kommen kleinere Strukturen mit Molmassen bis zu  $1000 \text{ g mol}^{-1}$  (*small molecules*), größere dendritische oder oligomere Materialien, aber auch Polymere zum Einsatz.

Kleine Moleküle werden durch thermisches Verdampfen im Ultrahochvakuum durch OMBD- (*organic molecular beam deposition*) oder OVPD- (*organic vapor phase deposition*) Techniken prozessiert.<sup>[21,22]</sup> Diese Methoden erfordern relativ teure Beschichtungsanlagen. Dieser Nachteil wird jedoch durch einige Vorteile gegenüber anderen Methoden aufgewogen. Durch das thermische Verdampfen der Materialien im Vakuum erfolgt eine zusätzliche Reinigung. Da OLED-Materialien besonders rein sein müssen, um Störstellen bei dem Ladungstransport zu verhindern und so langzeitstabile Bauteile ergeben zu können, ist dieser Vorteil nicht zu unterschätzen. Wie die kürzlich erschienene Publikation „*Sublimation Not an Innocent Technique...*“ zeigt, sind jedoch nicht alle verdampfenden Materialien für eine Vakuumprozessierung geeignet, da sich unter Umständen auf dem Substrat undefiniertes Material abscheiden kann.<sup>[23]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass Schichtdicken der einzelnen Materialien direkt während der Prozessierung überwacht und eingestellt werden können. Verschiede Substanzen lassen sich gleichzeitig abscheiden und das Einstellen von Konzentrationsgradienten ist möglich.

Substanzen, die nicht vakuumprozessierbar sind, wie z.B. Oligomere oder Polymere können auf nasschemischem Wege zu Filmen von wenigen Nanometern Dicke problemlos abgeschieden werden. Als Methoden kommen hier das Rakeln, die Tauchbeschichtung (*dip coating*) oder das Aufschleudern (*spin coating*) in Frage, wobei letztere die häufigste Anwendung findet.<sup>[16]</sup> Des Weiteren gewinnen das Tintenstrahldrucken (*inkjet printing*) sowie die Sprühbeschichtung (*spray coating*) zunehmend an Bedeutung. In Abbildung 2 ist schematisch das Aufschleudern dargestellt. Eine Lösung der Substanz oder eines Substanzgemisches wird vollflächig auf das Substrat aufgebracht, das anschließend in Rotation versetzt wird. Durch späteres Tempern des Substrates wird das Lösemittel ausgetrieben. Durch vielfältige Parameter kann die sich ergebende Schichtdicke eingestellt werden. Darunter gehören Art des Lösemittels, Konzentration der Lösung, Rotationsbeschleunigung und Rotationsgeschwindigkeit.

Im Gegensatz zu den Vakuumtechniken lassen sich durch nasschemische Methoden Mehrschicht-Systeme nur schwer realisieren.<sup>[24]</sup> Das Hauptproblem besteht darin, dass das Aufbringen einer Lösung eine bereits darunter liegende Schicht auflösen kann. Umgangen werden kann dieses Problem durch die Wahl sog. orthogonaler Lösemittel.<sup>[25]</sup> Dieses schränkt

jedoch den Einsatz bestimmter Materialien sehr ein oder bedarf einer aufwändigeren Synthese. Eine elegantere Methode besteht darin, die aufgebrachte Schicht unlöslich zu machen, was durch eine Quervernetzung (*cross linking*) der Moleküle bzw. Polymerstränge erreicht werden kann. Die Quervernetzung wird häufig auf Polymere angewendet, wobei durch Tempern oder Bestrahlung mit UV-Licht nach dem Aufschleudern eine chemische Reaktion herbei gerufen wird, die verschiedene Polymerstränge miteinander verknüpft und somit unlöslich macht. Methoden, die eine Quervernetzung bewirken sind dabei sehr vielfältig in der Literatur beschrieben.<sup>[24,25]</sup>



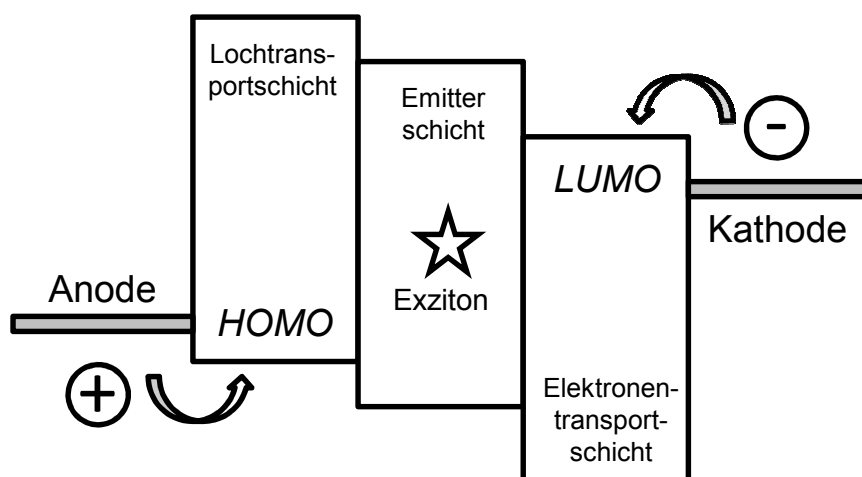
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Aufschleuder-Verfahrens zur Prozessierung von dünnen Filmen aus Lösung.

Da während des Betriebs einer OLED sowohl Matrix- als auch Emitter-Moleküle ständig mit Ladungsträgern beladen werden, ist es zwingend notwendig, die OLED-Materialien vor Wasser und vor allem Sauerstoff zu schützen; das gelingt durch eine Verkapselung des gesamten Bauteils.<sup>[16]</sup> In der Regel besteht die Verkapselung aus einem Glasdeckel, der mit einem speziellen undurchlässigen Kleber auf dem Trägersubstrat fixiert wird. Die aktuell diskutierte Dünnschicht-Verkapselung verspricht sehr geringe Permeabilitäten und ist besonders interessant, wenn flexible Bauteile angestrebt werden.<sup>[26]</sup>

## 2.2 Funktionsweise

Das Elektrolumineszenz-Phänomen in einer OLED beruht auf der Rekombination von Ladungsträgern (Elektronen und Defektelektronen, sog. „Löchern“) unter Erzeugung eines

angeregten Zustands, der als Exziton bezeichnet wird und unter Emission von Licht zerfällt. In Abbildung 3 ist beispielhaft eine OLED-Struktur mit drei verschiedenen Funktionsschichten gezeigt. Zwischen einer Elektronen- und einer Lochtransportschicht befindet sich die Emissionsschicht, die einen organischen elektrolumineszierenden Farbstoff enthält. Anhand der energetischen Lagen der Grenzorbitale der verwendeten Materialien kann beschrieben werden, wie die Ladungsträger in das Bauteil injiziert und dort transportiert werden können. Die Löcher werden demnach entlang der am höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) und die Elektronen über die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) transportiert. Die Transportschichten müssen so eingesetzt und kombiniert werden, dass ein optimaler Ladungstransfer in die Emissionsschicht erfolgen kann.

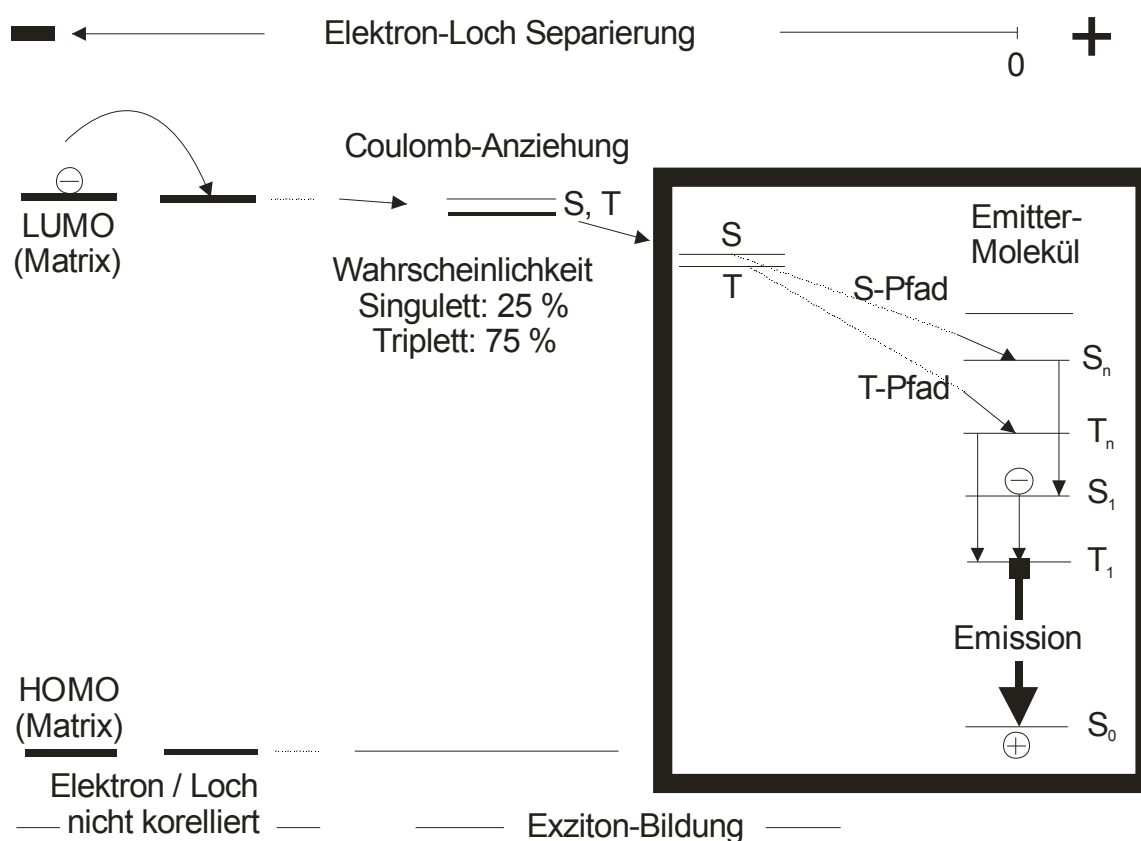


**Abbildung 3:** Schematische Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode anhand der energetischen Lagen der Funktionsschichten.

Während die Rekombination von Löchern und Elektronen unter Ausbildung eines angeregten Zustands und dessen strahlender Zerfall eher das Phänomen beschreibt als erklärt, soll ein genauerer Blick auf die physikalischen Vorgänge in der Emissionszone geworfen werden. Zwar ist der Emitter zumeist in eine Matrix dotiert um eine Selbstauslöschung (*self quenching*) zu verhindern, aber am einfachsten kann man die Bildung eines Exzitons direkt am Dotanden selbst erklären. YERSIN konnte zeigen, dass der Dotant zunächst nur einen Ladungsträger, Loch oder Elektron, einfängt.<sup>[27]</sup> Im folgenden Beispiel (Abbildung 4) wird vom Emitter zunächst ein Loch eingefangen (Oxidation). Unter dem angelegten Feld wandert ein Elektron bzw. Polaron durch Hüpf-Prozesse in Richtung der Anode.

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik können zwei Spins (der des Lochs und der des

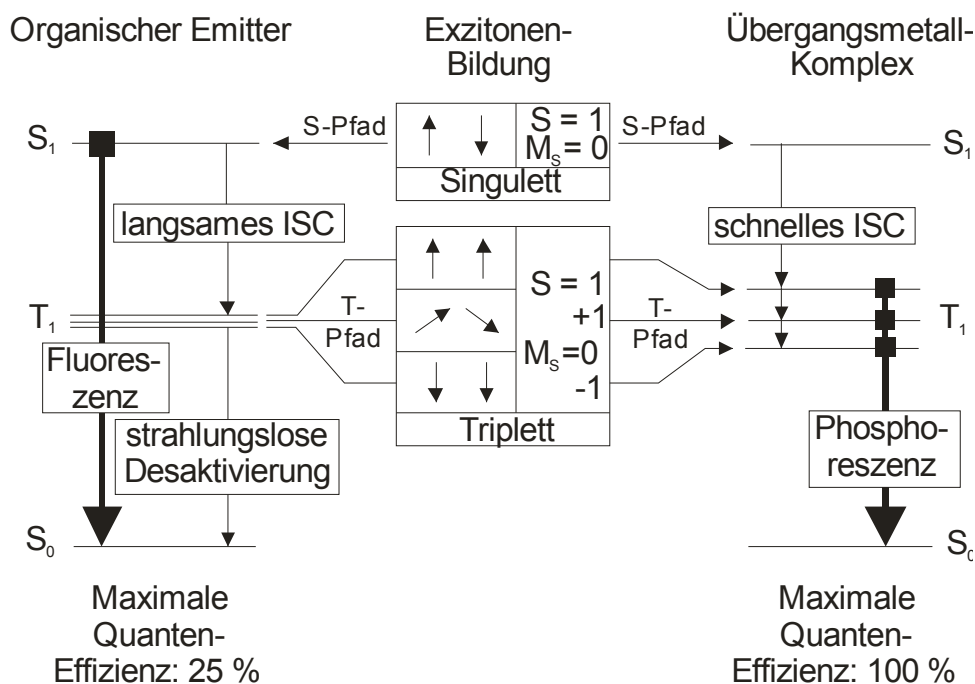
Elektrons) zu insgesamt vier Zuständen kombiniert werden, einem Singulett- und drei Triplett-Zuständen. Durch eine große Elektron-Loch-Separierung werden alle vier Zustände gleich wahrscheinlich populiert und liegen damit quasi entartet vor. Durch die Elektronen-Loch-Anziehung wandert das Elektron über die Matrix zum Loch. Wenn das Elektron auf einem Matrix-Molekül in enger Nachbarschaft zum Emitter lokalisiert ist, können die Wellenfunktionen der beiden Ladungsträger überlappen, was in einer energetischen Aufspaltung der Singulett- und Triplett-Zustände resultiert. Im letzten Schritt springt das Elektron direkt auf den Emitter. Abhängig vom resultierenden Spin des Elektron-Loch-Paares erfolgt in einem sehr schnellen Prozess die Ausbildung des angeregten Zustands in einem Singulett- oder Triplett-Pfad. Anschließend können dieselben Prozesse beobachtet werden, die man auch bei optisch angeregten Molekülen findet.



**Abbildung 4:** Prozesse der Exziton-Bildung nach YERSIN.<sup>[27]</sup>

Emittermaterialien, die in OLEDs eingesetzt werden, werden in Singulett- und Triplett-Emitter unterschieden. Während bei Singulett-Emitttern die Emission aus einem Singulett-Zustand erfolgt, emittieren Triplett-Emitter aus einem Triplett-Zustand heraus. Eine Triplett-

Emission wird erst dann möglich und spinerlaubt, wenn metallorganische Verbindungen mit einem Übergangsmetall verwendet werden, das eine große Spin-Bahn-Kopplung besitzt.<sup>[28]</sup> Der große Vorteil von phosphoreszierenden Emittern besteht darin, dass sowohl der Singulett-Zustand als auch die drei möglichen Triplett-Zustände eines Exzitons für die Emission ausgenutzt werden können.

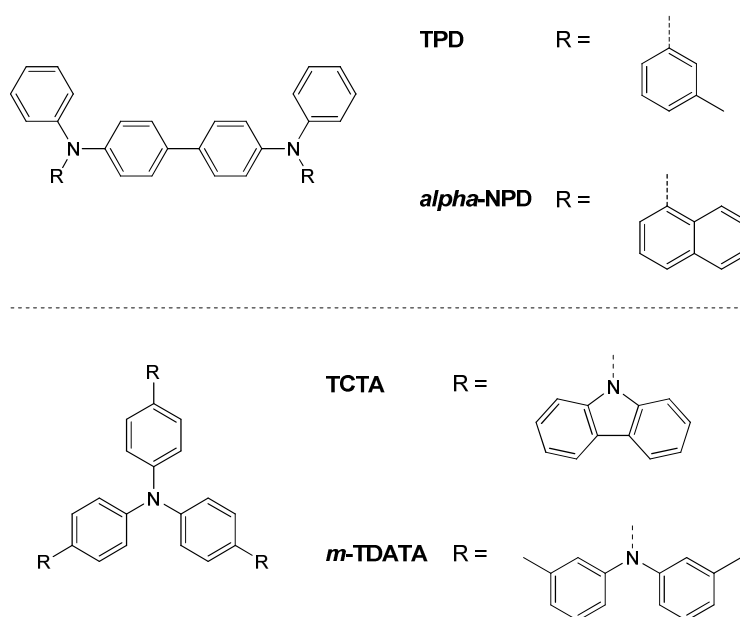


**Abbildung 5:** Unterschied von Singulett- und Triplett-Emittern nach YERSIN.<sup>[27]</sup>

In Abbildung 5 sind die möglichen Übergänge von Singulett- und Triplett-Emittern gegenübergestellt.<sup>[27]</sup> Bei rein organischen Verbindungen ist der Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  spinverboten und alle besetzten Triplett-Niveaus werden nicht strahlend in Wärme umgewandelt. Dagegen ist bei einem Triplett-Emitter der Übergang  $S_1 \rightarrow T_1$  sehr effizient, sodass eine Singulett-Emission  $S_1 \rightarrow S_0$  nicht beobachtet wird, da alle möglichen Spinorientierungen im niedrigsten  $T_1$ -Zustand populiert werden (*triplet harvesting*). Hiermit lässt sich erklären, warum elektrophosphoreszierende Bauteile eine maximale interne Quanteneffizienz von 100 % liefern können, während bei Bauteilen mit Singulett-Emittern die maximale interne Quanteneffizienz bei lediglich 25 % liegen kann.<sup>[23]</sup> Das ist der Hauptgrund dafür, weshalb sich besonders effiziente OLEDs nur mit Übergangsmetallkomplexen als Emitttermaterialien realisieren lassen.

## 2.3 Ladungstransportmaterialien

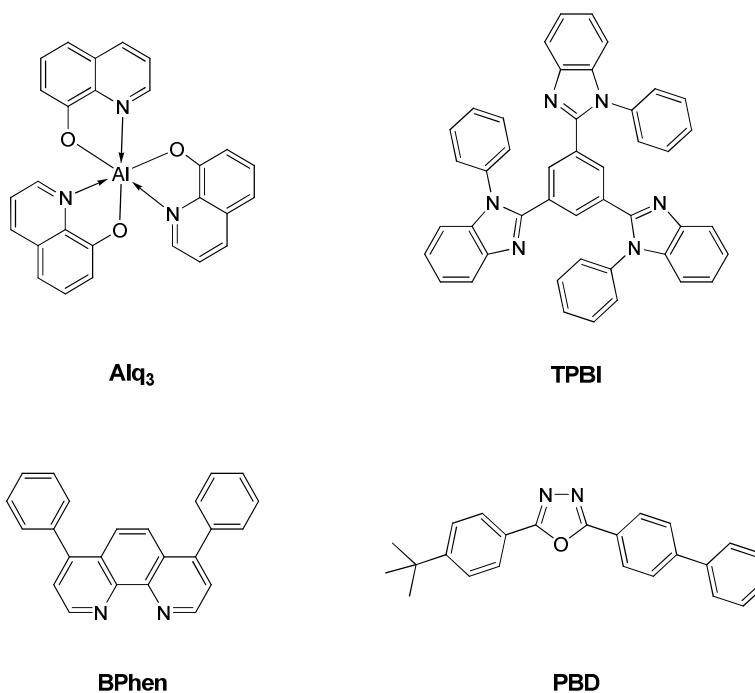
Als Lochtransportmaterialien kommen Substanzen zum Einsatz, die hoch liegende HOMOs besitzen und somit leicht Radikalkationen bilden können. Obwohl diese Anforderung von einer Reihe von Verbindungsklassen erfüllt werden kann, hat sich in der Praxis gezeigt, dass triarylsubstituierte Amine in besonderer Weise für den Lochtransport geeignet sind. Ausgehend von dem Grundkörper des Triphenylamins wurden unzählige Strukturen publiziert und untersucht. Einige der bekanntesten Vertreter sind die in Abbildung 6 dargestellten TPD, *alpha*-NPD, TCTA und *m*-TDATA.<sup>[29]</sup>



**Abbildung 6:** Beispiele für häufig verwendete Lochtransport-Materialien (TPD und *alpha*-NPD mit Benzidin-Strukturelement, TCTA und *m*-TDATA mit sternförmigem Triphenylamin-Kern).

Da der Übergang von Löchern vom ITO auf die Lochtransportmaterialien oft wenig effizient gestaltet werden kann, wird in der Praxis zusätzlich eine sog. Lochinjektionsschicht eingefügt, die sehr häufig aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen) dotiert mit Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) besteht.<sup>[30]</sup>

Da ein effektiver Transport von Elektronen ein ausgeprägtes Reduktionsvermögen des Materials und damit die einfache Ausbildung eines Radikalanions erfordert, finden organische Substanzen mit energiearmen LUMOs als Elektronentransportmaterialien Verwendung. Im Gegensatz zu den Lochtransportmaterialien sind die üblicherweise angewandten Verbindungen nicht nur einer bestimmten Stoffklasse, wie den Triarylaminen, zuzuordnen.



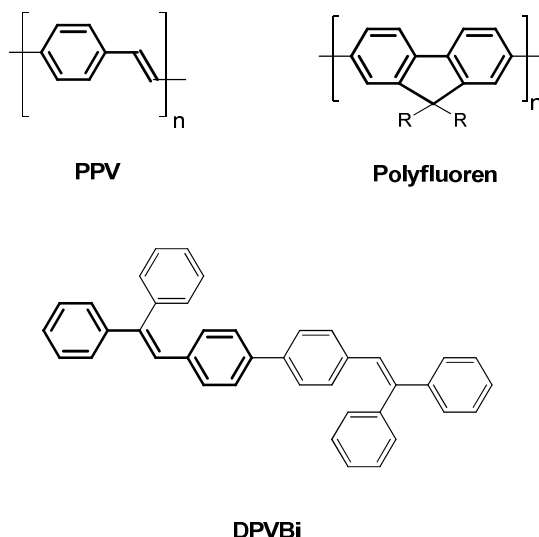
**Abbildung 7:** Beispiele von kommerziell erhältlichen und häufig eingesetzten Elektronentransportmaterialien.

Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium(III) (Alq<sub>3</sub>) wurde bereits in dem ersten OLED-Bauteil von TANG und VANSLYKE verwendet und ist auch heute noch das am häufigsten eingesetzte Elektronentransportmaterial (Abbildung 7).<sup>[10,31]</sup> Als weitere wichtige Vertreter dieser Materialklasse sind *N*-heterocyclische Substanzen wie TPBI<sup>[32–35]</sup>, BPhen<sup>[36]</sup> und PBD<sup>[37]</sup> zu nennen (Abbildung 7).

## 2.4 Emittermaterialien

Das Elektronentransportmaterial Alq<sub>3</sub> (Abbildung 7) ist zugleich einer der bekanntesten fluoreszenten Emitter. Er zeigt eine grüne Emission. Die ersten polymeren Leuchtdioden (PLED) beruhten auf der Lumineszenz von Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) (Abbildung 8), einer Substanzklasse, deren Emissionsfarbe sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster durchstimmen lässt (*color tuning*).<sup>[12,38,39]</sup>



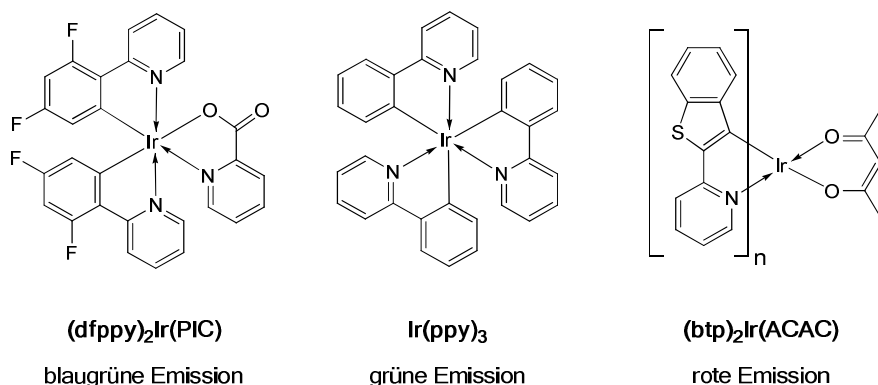


**Abbildung 8:** Beispiele für blau fluoreszente Materialien (die Fluoren- und *trans*-Stilben-Einheiten sind hervorgehoben).

Blau leuchtende Singulett-Emitter sind trotz ihrer geringeren Effizienzen immer noch sehr interessant, da es für den blauen Emissionsbereich noch keinen langzeitstabilen organometallischen Phosphor gibt. In der Literatur werden sehr häufig (Poly-)Fluorene<sup>[40]</sup> und Stilben-Derivate<sup>[41–43]</sup> wie beispielhaft DPVBi als blaue Emitter eingesetzt (Abbildung 8).

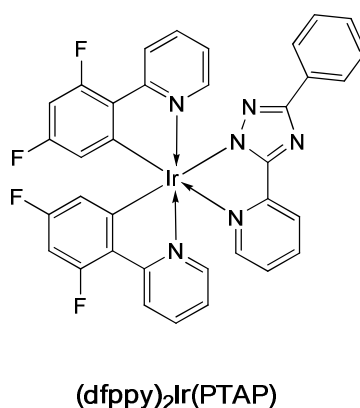
Als besonders effiziente phosphoreszierende Materialien, bei denen Quanteneffizienzen von nahezu 100 % nachgewiesen wurden, haben sich oktaedrische Iridium(III)-Komplexe erwiesen.<sup>[44,45]</sup> Gegenüber anderen Schwermetall-Komplexen zeichnen sie sich zusätzlich durch ihre über einen großen Spektralbereich durchstimmbare Emission bei relativ kurzen Phosphoreszenz-Lebensdauern aus.<sup>[46,47]</sup> Desweiteren zeichnen sich Iridium(III)-Komplexe durch ihren ambipolaren Charakter aus. Während eine Oxidation der Komplexe hauptsächlich metallzentriert erfolgt, können die koordinierenden Liganden relativ leicht reduziert werden und so die Rekombination von Ladungsträgern auf dem Komplex fördern.<sup>[48]</sup>

Die Einstellung der Emissionsfarbe eines heteroleptischen Iridium(III)-Komplexes kann durch Variation der chromophoren Liganden wie auch des Sättigungsliganden erfolgen.<sup>[49–51]</sup> Einige der bekanntesten Triplett-Emitter sind der homoleptische Komplex Ir(ppy)<sub>3</sub> und seine Derivate<sup>[52–54]</sup> sowie die heteroleptischen Komplexe (dfppy)<sub>2</sub>Ir(PIC)<sup>[51,55,56]</sup> und (btp)<sub>2</sub>Ir(ACAC)<sup>[47,57]</sup>, (Abbildung 9). Wie auch in diesen Beispielen beinhalten heteroleptische Komplexe sehr häufig Picolinat- (PIC) und Acetylacetonat- (ACAC) Sättigungsliganden.



**Abbildung 9:** Zusammenstellung von bekannten Triplett-Emittern mit verschiedenen farbigen Emissionen (dfppy-H = 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin, ppy-H = 2-Phenylpyridin, btp-H = 2-(Benzo[*b*]thiophen-2-yl)pyridin).

Der Komplex (dfppy)<sub>2</sub>Ir(PIC) („FIrPIC“) ist ein sehr häufig zitiertes blaugrün phosphoreszierendes Material, dass auch kommerziell erhältlich ist.<sup>[55,56]</sup> Es lässt sich relativ schlecht durch Sublimation reinigen und auch eine Zersetzung bei der Vakuumprozessierung ist beschrieben.<sup>[58]</sup> Zudem ist die Emissionsfarbe dieses Emitters für viele Anwendungen nicht „blau“ genug und die Suche nach phosphoreszenten Alternativen stellt eine der größten Herausforderung für die OLED-Forschung dar.<sup>[59]</sup> Triazolyipyridin-Komplexe (Abbildung 10) lassen sich im Vergleich zu Komplexen mit anderen Sättigungsliganden besser reinigen, verdampfen und weisen eine erhöhte Langzeit- und Temperaturstabilität auf.<sup>[58,60,61]</sup>

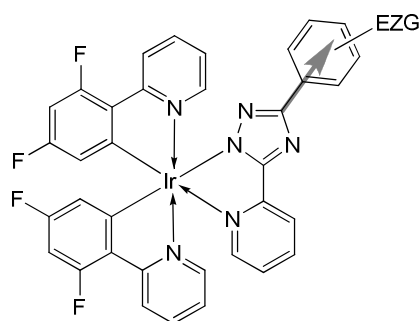


**Abbildung 10:** Beispiel eines Triazolyipyridin-Komplexes (PTAP-H = 2-(3-Phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin) nach COPPO et al.<sup>[62]</sup>

In einer grundlegenden Arbeit wurden Triazolyipyridin-Komplexe bereits im Jahre 2004 durch COPPO et al. mit verschiedenen farbgebenden Liganden vorgestellt.<sup>[63]</sup> Die Lage der

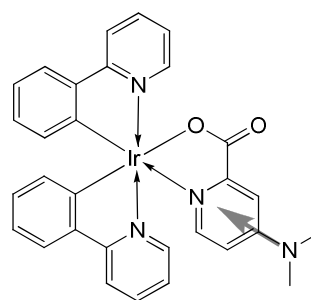
Emission des Komplexes  $(dfppy)_2Ir(PTAP)$  (Abbildung 10) ist im Vergleich zu dem analogen Picolinat-Komplex hypsochrom verschoben. Berücksichtigt man des Weiteren die bessere Prozessierbarkeit, so kann dieses Material als guter Ersatz für  $(dfppy)_2Ir(PIC)$  gelten.<sup>[58]</sup>

Beispiel A



*HOMO wird abgesenkt*

Beispiel B



*LUMO wird angehoben*

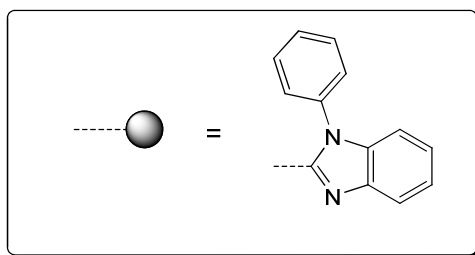
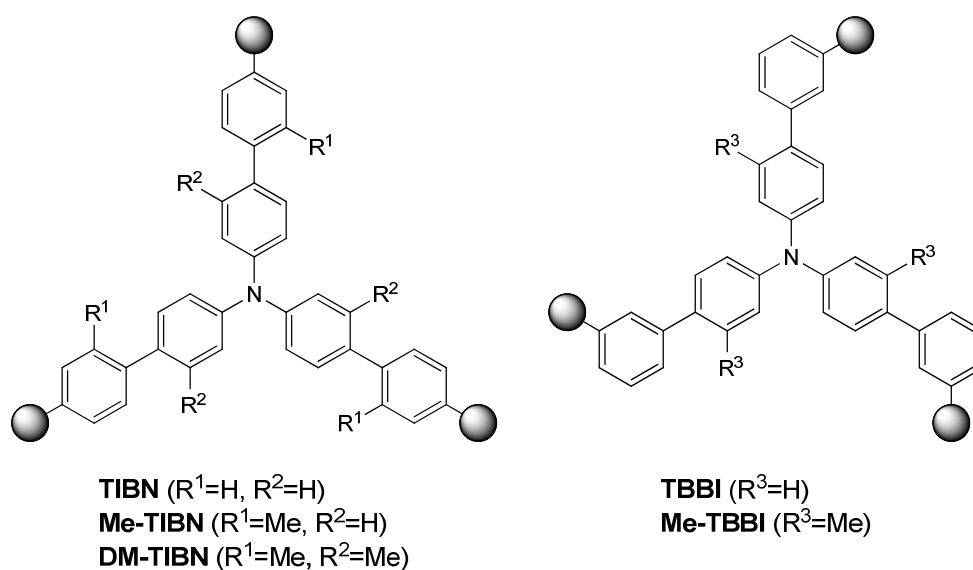
**Abbildung 11:** Einfluss elektronenziehender (EZG) und elektronendonierender Gruppen auf die Grenzorbitale im Vergleich zu den unsubstituierten Komplexen.

Durch verschiedene Substituenten an den chromophoren Liganden kann Einfluss auf die Emissionsfarbe (*color tuning*) genommen werden.<sup>[49]</sup> Entsprechende Einflüsse an Sättigungsliganden sind dagegen nur wenig untersucht.<sup>[64]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung von elektronenziehenden Gruppen am Phenylring des PTAP-Liganden (Abbildung 11, Beispiel A) die HOMO-Energie des gesamten Komplexes abgesenkt wird. Dies führt zu einem größeren HOMO-LUMO-Abstand und damit zu einer blauverschobenen Lage der Emission.<sup>[48]</sup> Der Einfluss, den elektronendonierende Gruppen an dieser Position ausüben, ist dagegen praktisch nicht untersucht. Die Einführung einer elektronendonierenden Dimethylamin-Einheit an der 4-Position des Picolinat-Liganden (Abbildung 11, Beispiel B) führt zu einer Anhebung der LUMO-Lage des Komplexes.<sup>[65]</sup>

## 2.5 Ambipolare Materialien

Die Klassifizierung von organischen Funktionsmaterialien in die oben vorgestellten Kategorien (Elektronentransport-, Lochtransport- und Emittermaterialien), können bei vielen Substanzen nicht getroffen werden, weil sie mehrere Materialeigenschaften kombinieren. Zunehmend werden in der Literatur Materialien diskutiert, die sowohl Loch- als auch

Elektronentransporteigenschaften in einem Molekül bzw. Polymer vereinen. Diese Materialien werden als „ambipolar“ bezeichnet.



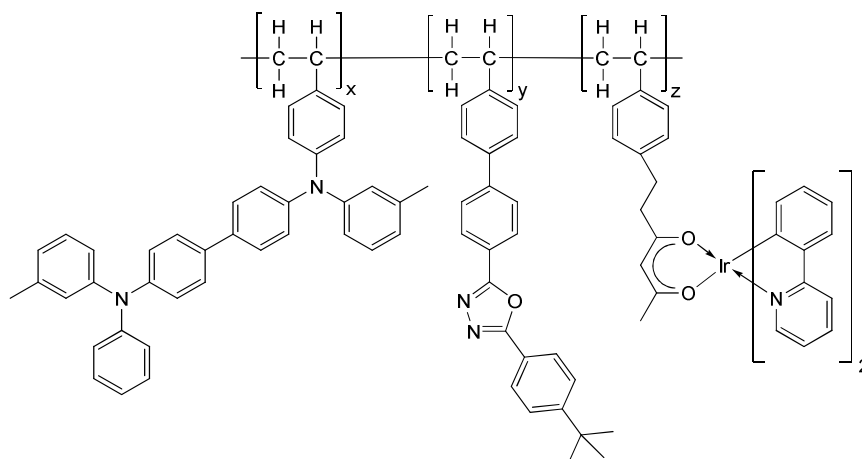
**Abbildung 12:** Ambipolare Transportmaterialien nach GE et al.<sup>[66–68]</sup> mit Benzimidazol- und Triarylamineinheiten.

GE et al. publizierten im Jahre 2008, dass die Kombination von Benzimidazol-Einheiten mit einem Triphenylaminkern (Abbildung 12) eine attraktive Matrix für Triplettmitter darstellt, mit denen sich effiziente Einschicht-OLEDs herstellen lassen.<sup>[66–68]</sup> Dabei wird die Konjugation zwischen Benzimidazol- und Arylamineinheiten durch *meta*-Verknüpfung bzw. zusätzliche Methylgruppen eingeschränkt, sodass sie als elektrochemisch entkoppelt betrachtet werden können.

## 2.6 Polymer-Konzepte

Eine grobe Unterscheidung von Polymeren, die in PLEDs Verwendung finden, kann in konjugierte (wie z.B. die bereits angesprochenen PPV- und Fluoren-Polymere) und nicht-

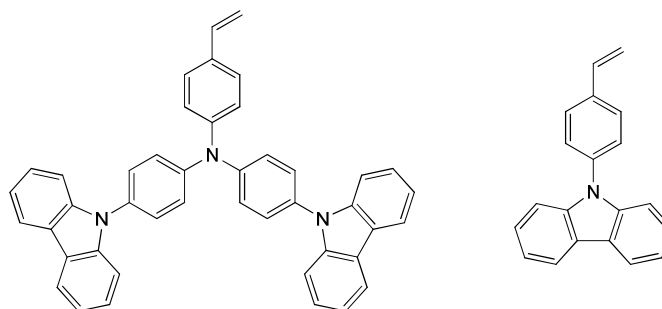
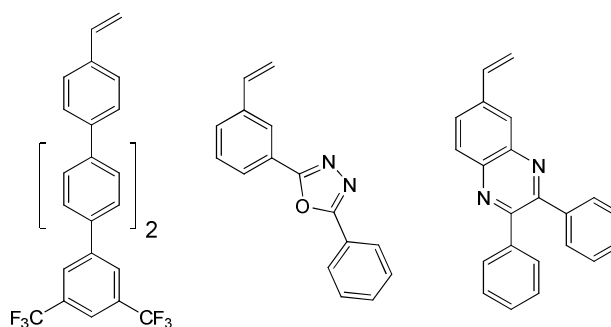
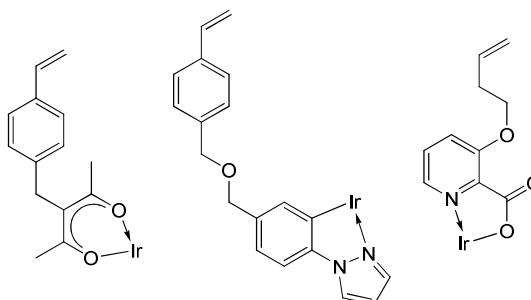
konjugierte Polymere erfolgen.<sup>[79]</sup> Zu den nicht-konjugierten Polymeren zählen beispielsweise Polyvinylcarbazole und Polystyrole. Die Funktionseinheiten lassen sich dabei in den Polymerstrang integrieren oder an eine Seitenkette (Seitenkettenpolymere) anbinden.



**Abbildung 13:** Funktionalisiertes Seitenketten-Polymer auf Basis von Polystyrol nach SUZUKI et al.<sup>[69]</sup>

Die erste Verwendung eines Polystyrols in einer OLED wurde 2005 durch SUZUKI et al. beschrieben.<sup>[69]</sup> Das in Abbildung 13 dargestellte ambipolare Seitenkettenpolymer ist ein Terpolymer, das in Einschicht-OLEDs sehr hohe Effizienzen, bis zu  $39 \text{ lm W}^{-1}$ , zeigte. Dieses Polymer besteht aus einer TPD-Lochtransport-, einer PBD-Elektronentransporteinheit<sup>[29]</sup> und einer phenylpyridinbasierten Iridium-Komplex-Einheit, die über den ACAC-Liganden angebunden ist. Im Vergleich zu Systemen, bei denen der Emitter nicht kovalent an die Matrix geknüpft ist, kann hier keine Degradation durch Phasenseparierung oder Aggregation erfolgen.<sup>[69]</sup> Die kovalente Verknüpfung aller Komponenten verhindert desweiteren eine Energie-Kaskadierung durch sterische Abschirmung.<sup>[70,71]</sup> Trotz des viel versprechenden Konzepts, das SUZUKI et al. vorgestellt haben und von THESEN et al.<sup>[72]</sup> aufgenommen wurde, hat es bisher nur wenig Anwendung gefunden. Das kann darin begründet sein, dass trotz der großen Fülle an OLED-Materialien bisher nur wenige Funktionsmaterialien mit polymerisierungsfähigen Styrol-Einheiten beschrieben sind.

Im Jahr 2007 wurde die Synthese einer Reihe polymerisationsfähiger Arylamine publiziert und deren Homopolymere charakterisiert.<sup>[73]</sup> Einige Beispiele dieser Materialien sind in Abbildung 14 gezeigt. OLED-Bauteile mit diesen Materialien wurden von THESEN et al.<sup>[74,75]</sup> untersucht. Daneben sind in den letzten Jahren auch einige styrolfunktionalisierte Materialien mit elektronentransportierenden Eigenschaften beschrieben worden, darunter beispielsweise Oxadiazole und Chinoxaline (Abbildung 14).<sup>[76–80]</sup>

**Lochtransport:****Elektronentransport:****(Triplettemitter-) Liganden:**

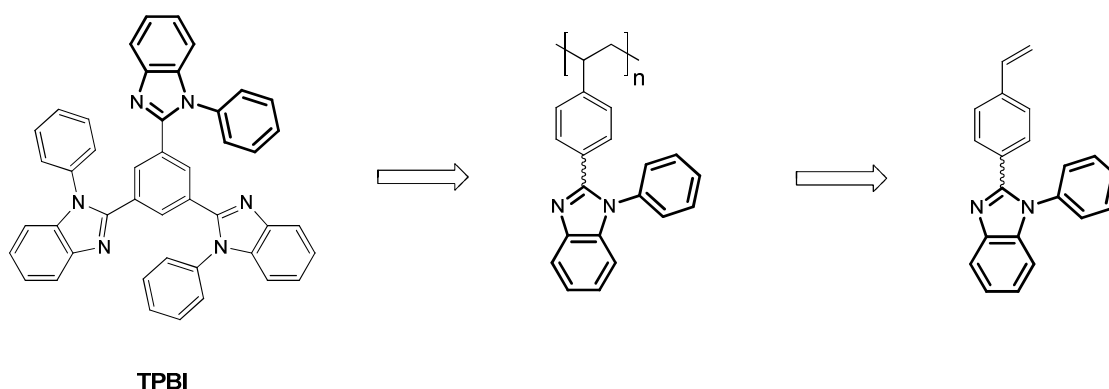
**Abbildung 14:** Beispiele für literaturbekannte vinyl- und styrolfunktionalisierte Ladungstransporteinheiten und (Triplettemitter-) Liganden.

Für die Funktionalisierung von Triplettemittern mit einer Styrol-Gruppe sind besonders heteroleptische Komplexe von großem Interesse. Vinyl- und styrolfunktionalisierte Liganden sind mit und ohne Spacer-Einheiten beschrieben (z.B. ACAC<sup>[69,79–82]</sup>, PIC<sup>[81–83]</sup>, ppy<sup>[81,82]</sup>, Phenylpyrazol<sup>[84]</sup>) (vgl. Abbildung 14).

### 3 Aufgabenstellung und Lösungsansatz

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, neuartige funktionalisierte Elektronentransport- und Emitttermaterialien zu entwickeln und zu charakterisieren, um eine Material-Basis zu schaffen, von der aus sich langzeitstabile, aus Lösung prozessierbare organische Leuchtdioden herstellen lassen. Es sollten Materialien synthetisiert werden, die sich in dem Polymer-Ansatz nach SUZUKI et al.<sup>[69]</sup> in Form von polymerisationsfähigen Monomeren integrieren lassen.

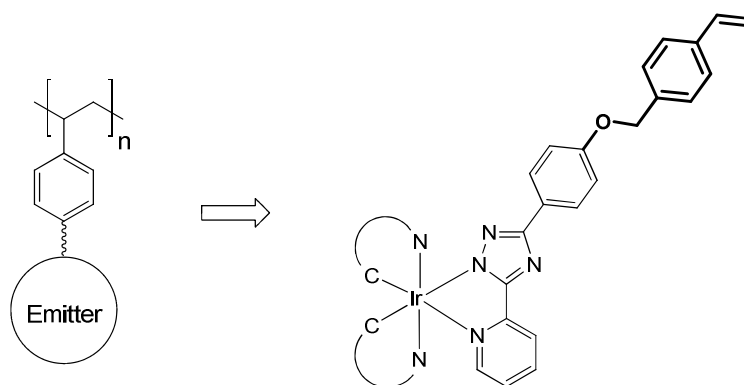
Durch seine sternförmige Anordnung der Phenylbenzimidazol-Einheiten um den Benzol-Kern besitzt das Elektronentransportmaterial TPBI eine relativ hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g = 120\text{ °C}$ ).<sup>[85]</sup> Da bisher keine polymeren Analoga zu TPBI beschrieben wurden, sollten polymerisationsfähige Materialien auf Basis von Phenylbenzimidazol-Strukturelementen entwickelt werden, um daraus Polymere mit mindestens ebenso hohen Glasübergangstemperaturen zu erhalten (Abbildung 15). Diese versprechen besonders bei höheren Betriebstemperaturen der OLED eine erhöhte Stabilität gegenüber solchen mit niedrigen Glasübergangstemperaturen. Da die Ladungstransportfähigkeit eines Materials vor allem durch die Lage seiner Grenzorbitale bestimmt wird, sollte zudem evaluiert werden, welche Einflüsse konjugative Effekte auf das elektrochemische Verhalten ausüben. Zudem galt es zu zeigen, dass sich auch ambipolare Materialien entsprechend Lit.<sup>[66–68]</sup> in eine polymerisierbare Form umsetzen lassen.



**Abbildung 15:** Konzept der polymersationsfähigen Ladungstransport-Materialien auf Basis von Phenylbenzimidazol-Einheiten ausgehend von TPBI.

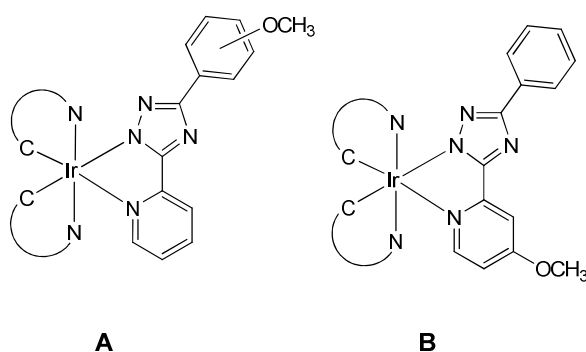
Wegen der erhöhten Stabilität von Triazolylpyridinen als Sättigungsliganden für Iridium-Komplexe gegenüber Picolinat- und Acetylacetonat-Liganden sollte ein Konzept erarbeitet

werden, wie sich Triazolypyridin-Komplexe in geeigneter Weise mit einer Styrol-Funktionalität versehen lassen. Entsprechend Abbildung 16 sollte die Styrol-Gruppe über eine Alkoxyeinheit angebunden werden, sodass sie für eine Polymerisation sterisch leicht zugänglich ist und zu einer erhöhten Löslichkeit führen sollte.



**Abbildung 16:** Iridiumkomplexe mit styrolfunktionalisierten Triazolypyridin-Liganden als Zielverbindungen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Alkoxyeinheit auf die Emission der Komplexe ausübt, sollten auch methoxysubstituierte Modellverbindungen entsprechend Abbildung 17 (**A** und **B**) synthetisiert und charakterisiert werden.



**Abbildung 17:** Komplexe zur Untersuchung von Methoxy-Substitutionen auf die Emissionscharakteristik.

Schließlich sollte in enger Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP, Potsdam) gezeigt werden, ob sich die neu entwickelten Funktionsmaterialien in polymeren Leuchtdioden einsetzen lassen.

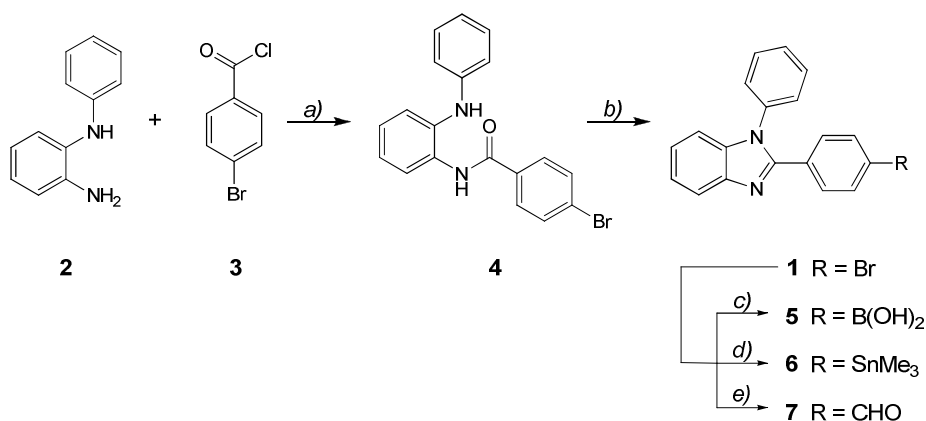


## 4 Funktionalisierte Ladungstransportmaterialien

### 4.1 Synthesen

#### 4.1.1 Lineare 1,2-Diphenylbenzimidazole

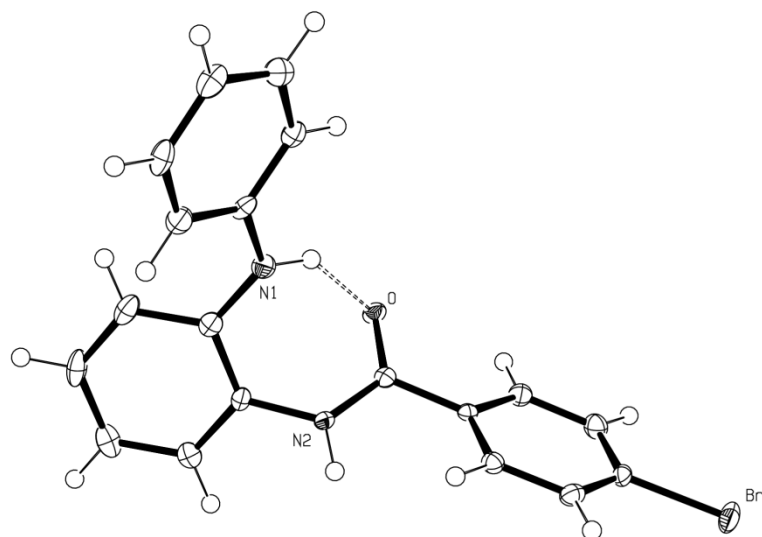
Das bromsubstituierte Phenylbenzimidazol **1** diene als Grundbaustein für weitere Derivatisierungen und wurde entsprechend Schema 1 in einer Zweistufensynthese in einer Gesamtausbeute von 93 % hergestellt. Hierbei wurde zunächst das Phenylendiamin **2** mit dem Säurechlorid **3** umgesetzt, um in einer Kondensationsreaktion das Amid **4** zu ergeben, das durch Erhitzen in Eisessig intramolekular zum Benzimidazol-Derivat **1** kondensiert.<sup>[86,87]</sup>



**Schema 1:** Synthese von 2-(4-Bromphenyl)-1-phenyl-1H-benz[d]imidazol (**1**) und dessen Derivatisierung (a) DMA, 1 h, Raumtemp., 95 % **4**. b) AcOH, 16 h, Siedehitze, 98 % **1**. c) 1. *n*-BuLi, THF, 3 h, -80 °C; 2. B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 1 d, Raumtemp., 3. verd. HCl, 5 h, Raumtemp. 98 % **5**. d) 1. THF, *n*-BuLi, 1 h, -80 °C; 2. Me<sub>3</sub>SnCl, 20 h, Raumtemp., 84 % **6**. e) 1. *n*-BuLi, THF, 1 h, -80 °C; 2. DMF, 2 h, Raumtemp. → Siedehitze, 75 % **7**).

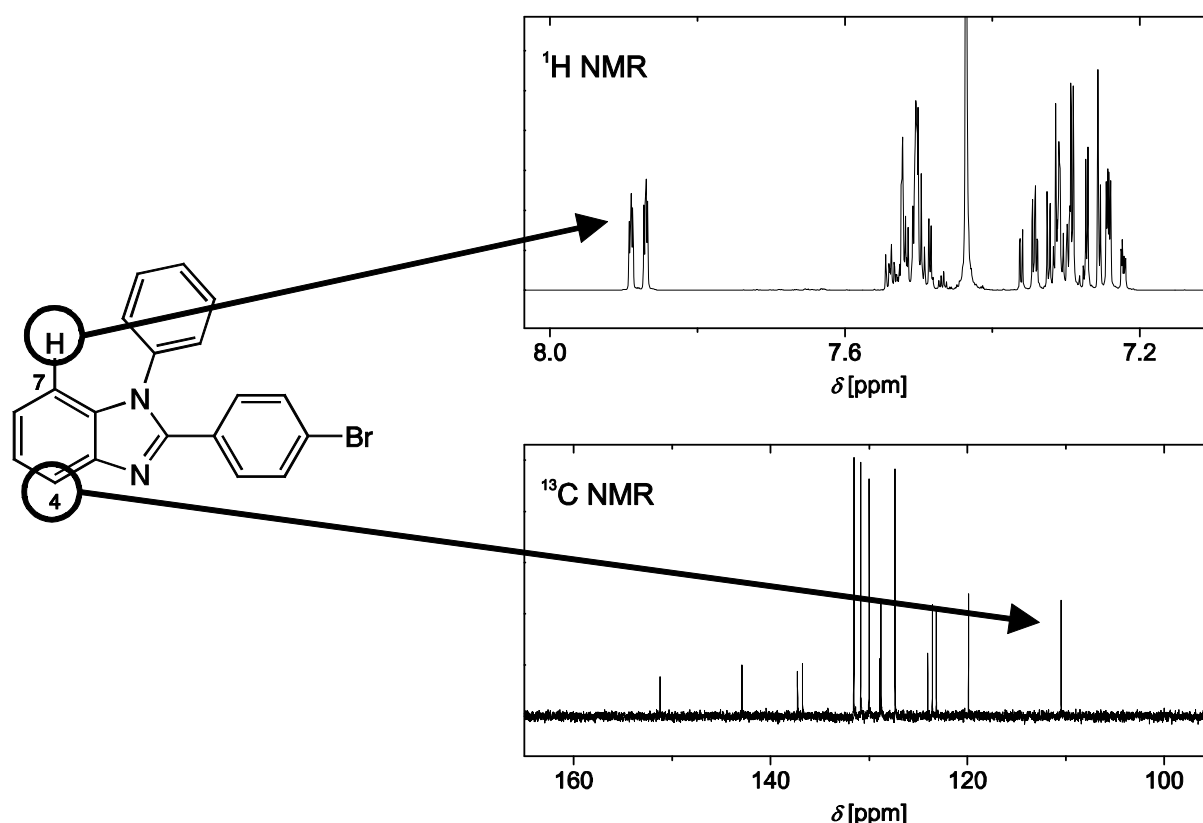
Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (d<sub>6</sub>-DMSO) der Verbindung **4** zeigt ein Singulett bei  $\delta$  = 9.77 ppm, das dem Amid-Proton zugewiesen werden kann, sowie einem Singulett bei  $\delta$  = 7.47 ppm für das Amin-Proton. Der Carbonyl-Kohlenstoff erscheint im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum bei  $\delta$  = 164.6 ppm und liegt damit in einem erwartungsgemäßen Bereich. In dem EI-Massenspektrum bestätigt der Molpeak bei  $m/z$  = 368/366 mit seinem Isotopenmuster das Vorliegen einer einfach bromsubstituierten Verbindung. Durch Abspaltung von 18 Masseneinheiten ergeben sich besonders intensive Signale im Massenspektrum, die auf eine Abspaltung von Wasser und somit eine Cyclokondensation nach der Ionisation hindeuten. Als ergänzender Strukturbeweis konnten von dem Amid **4** Einkristalle erhalten

werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 18 ist die hier erhaltene Struktur dargestellt. Charakterisiert wird diese durch eine N-H $\cdots$ O (2.14 Å) intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung.



**Abbildung 18:** Ellipsoiddarstellung (50 %) von 4-Brom-*N*-(2-phenylamino)phenylbenzamid (**4**) im Kristall (die intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt).

Das Kondensationsprodukt **1** zeigt im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 7.90\text{--}7.86$  ppm, das integral einem Proton entspricht und 7-H zugewiesen wurde (Abbildung 19). Dieses Signal wurde für alle in dieser Arbeit untersuchten Benzimidazol-Derivate bei etwa gleicher chemischer Verschiebung gefunden und ist damit charakteristisch für diese Materialklasse. Für alle Benzimidazole ist weiterhin der Kohlenstoff C-4 charakteristisch, der stets hochfeldverschoben im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum erscheint und bei der Verbindung **1** dem Dublett bei  $\delta = 110.5$  ppm zuzuordnen ist. Die charakteristischen Signale sind in Abbildung 19 exemplarisch für **1** dargestellt. Im Vergleich zum Edukt **4** zeigt das Massenspektrum hier einen um 18 u kleineren Molpeak mit dem für eine monobromsubstituierte Verbindung zu erwartenden Isotopenmuster. Ergänzend wurde die Struktur durch eine röntgenographische Untersuchung an einem Einkristall bewiesen. Diese sowie die folgenden Kristallstrukturen von Benzimidazol-Derivaten werden unter 4.2 zusammenfassend diskutiert.



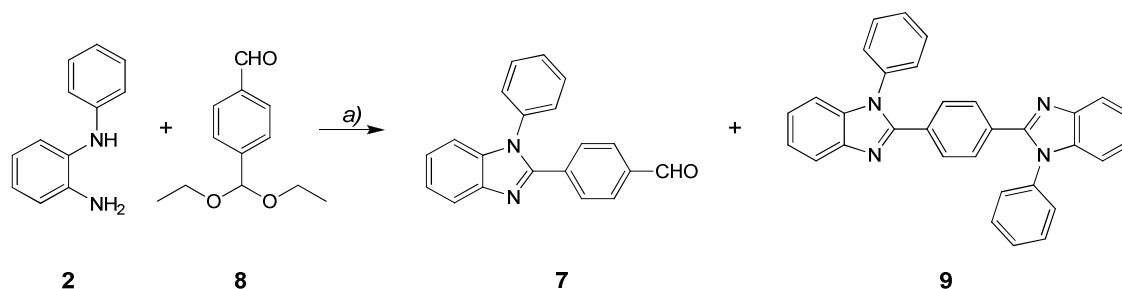
**Abbildung 19:** Charakteristische NMR-Signale der untersuchten Benzimidazole am Beispiel der Verbindung **1** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ).

Ausgehend von dem Bromid **1** konnten einige Derivate nach Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium unter kinetisch kontrollierten Bedingungen und Abfangen des Intermediats mit verschiedenen Elektrophilen erhalten werden (Schema 1). Während die Boronsäure **5** in hoher Ausbeute (98 %, Lit.<sup>[66]</sup> 80 %) erhalten werden konnte, wurde das Trimethylstannan **6** in 84 % Ausbeute erhalten. Aufgrund der schlechteren Zugänglichkeit und der generellen Toxizität von Organo-Zinn-Verbindungen<sup>[88]</sup> wurden alle folgenden Kreuzkupplungsreaktionen mit der Boronsäure **5** durchgeführt.

Die Formylverbindung **7** wurde ebenfalls nach Halogen-Metall-Austausch erhalten. Die lithiierte Verbindung wurde hierzu mit *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt (Schema 1). Die Gesamtausbeute bei dieser Reaktion lag bei 75 %. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindung erscheint das Proton der Formyl-Gruppe als Singulett bei  $\delta = 10.00$  ppm und das Carbonyl-Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum als Dublett bei  $\delta = 191.6$  ppm. Ein Fragment von  $m/z = 269$  im EI-Massenspektrum weist im Vergleich zum Molpeak bei  $m/z = 298$  eine Massendifferenz um 29 u auf, was der Abspaltung einer CHO-Einheit entspricht. Als zusätzlicher Strukturbeweis kann eine starke Bande im IR-Spektrum bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  angesehen werden, die einer C=O-Valenzschwingung zuzuordnen ist.<sup>[89]</sup>

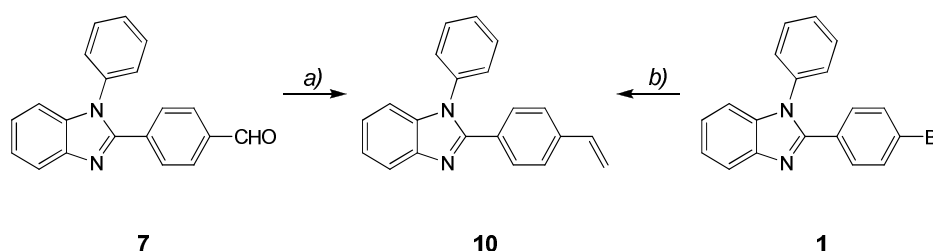
Alternativ wurde versucht, den Aldehyd **7** in einer Einstufensynthese herzustellen. Hierzu wurde Lit.<sup>[90]</sup> berücksichtigt, wonach nicht nur Säurechloride (vgl. Schema 1) sondern auch Aldehyde direkt mit einem Phenylendiamin umgesetzt werden können, um Benzimidazole aufzubauen. Der einseitig als Diethylacetal geschützte Dialdehyd **8** wurde mit dem Phenylendiamin **2** in siedendem 2-Ethoxyethanol umgesetzt und ergab nach saurer Aufarbeitung den gewünschten Aldehyd **7** in lediglich 32 % Ausbeute. Als Nebenprodukt wurde **9** (3 % Ausbeute) erhalten (Schema 2). Die Bildung von **9** kann auf partielle Entschützung des Acetals während der Reaktion zurückgeführt werden. Im Jahre 2001 wurden die Elektronentransport-Eigenschaften von **9** bereits durch WONG et al. untersucht.<sup>[91]</sup>

Im Gegensatz zu der gewünschten Verbindung **7** (Schmelzpunkt 154–156 °C) zeigt **9** eine deutlich erhöhte Schmelztemperatur von 289–292 °C. Das Fehlen einer starken Bande im IR-Spektrum um  $1700\text{ cm}^{-1}$  kann als Beweis angesehen werden, dass keine Formyl-Gruppe im Molekül vorliegt. Aufgrund der Symmetrie im Molekül, durch die im  $^{13}\text{C}$  DEPT-Spektrum nur acht verschiedene Wasserstoff tragende Kohlenstoffatome beobachtet werden, und durch entsprechende Signale bei  $m/z = 462$  im EI-Massenspektrum konnte die Verbindung eindeutig als Bisbenzimidazol-Verbindung **9** charakterisiert werden.



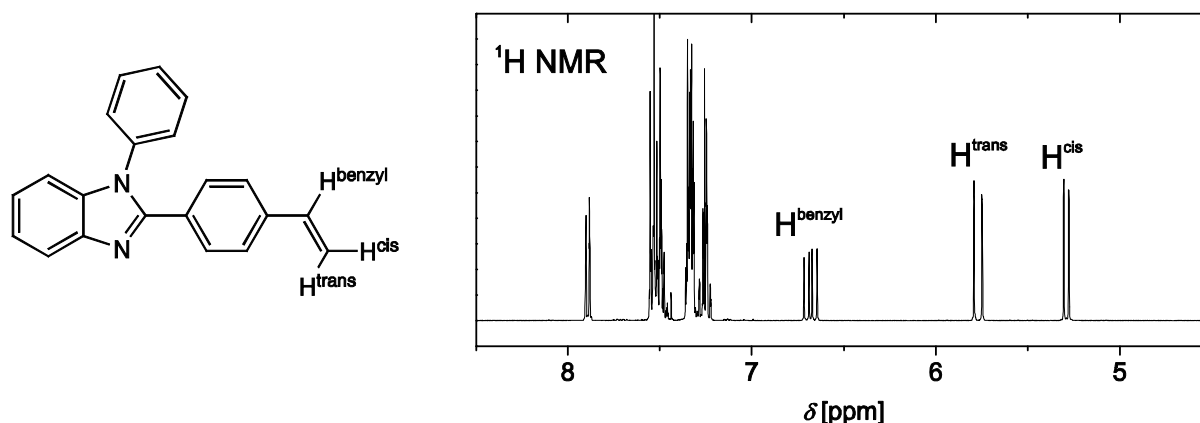
**Schema 2:** Alternativ-Route zu der Formyl-Verbindung **7** und erhaltenes Nebenprodukt **9** (a) 2-EtOEtOH, 22 h, Siedehitze, 32 % **7**, 3 % **9**).

Das polymerisierungsfähige Phenylbenzimidazol **10** wurde auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Bei der WITTIG-Reaktion<sup>[92]</sup> des Aldehyds **7** konnte die Vinyl-Verbindung **10** in 79 % Ausbeute erhalten werden, während die STILLE-Kupplung<sup>[93]</sup> mit Tributylvinylzinn das Produkt in 73 % Ausbeute ergab (Schema 3). Die Notwendigkeit sehr reiner Monomere für die Polymerisation schloss jedoch die STILLE-Kupplung als letzten Syntheseschritt aus, da das Produkt mit Alkylstannen verunreinigt vorlag. Deshalb wurde zur Darstellung von **7** die WITTIG-Variante bevorzugt.



**Schema 3:** Synthese des polymerisierungsfähigen Phenylbenzimidazols **10** (a)  $\text{MePPh}_3\text{Br}$ ,  $\text{KO-}t\text{-Bu}$ , THF, 18 h,  $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 79 % **10**. b) Vinyltributylzinn,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , DMF, 1 d,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 73 % **10**).

Das Vorhandensein einer Vinyl-Gruppe im Molekül kann durch drei Signalgruppen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) abgeleitet werden. Die terminalen Protonen (Dubletten bei  $\delta = 5.77\text{ ppm}$  und  $5.29\text{ ppm}$ ) ergeben dabei ein charakteristisches Kopplungsmuster mit dem benzyliischen Proton (doppeltes Dublett bei  $\delta = 6.68\text{ ppm}$ ) und entsprechenden Kopplungskonstanten von  $17.5\text{ Hz}$  (*trans*-Kopplung) bzw.  $10.9\text{ Hz}$  (*cis*-Kopplung). Typische Fragmente der Vinyl-Gruppe finden sich im EI-Massenspektrum nicht. Der Molpeak ( $m/z = 371$ ) sowie der Peak, der sich aus der Abspaltung eines Wasserstoffatoms ergibt ( $m/z = 370$ ) sind gleichermaßen dominant. Die Struktur der Vinyl-Verbindung **10** konnte ergänzend röntgenkristallographisch bestätigt werden.

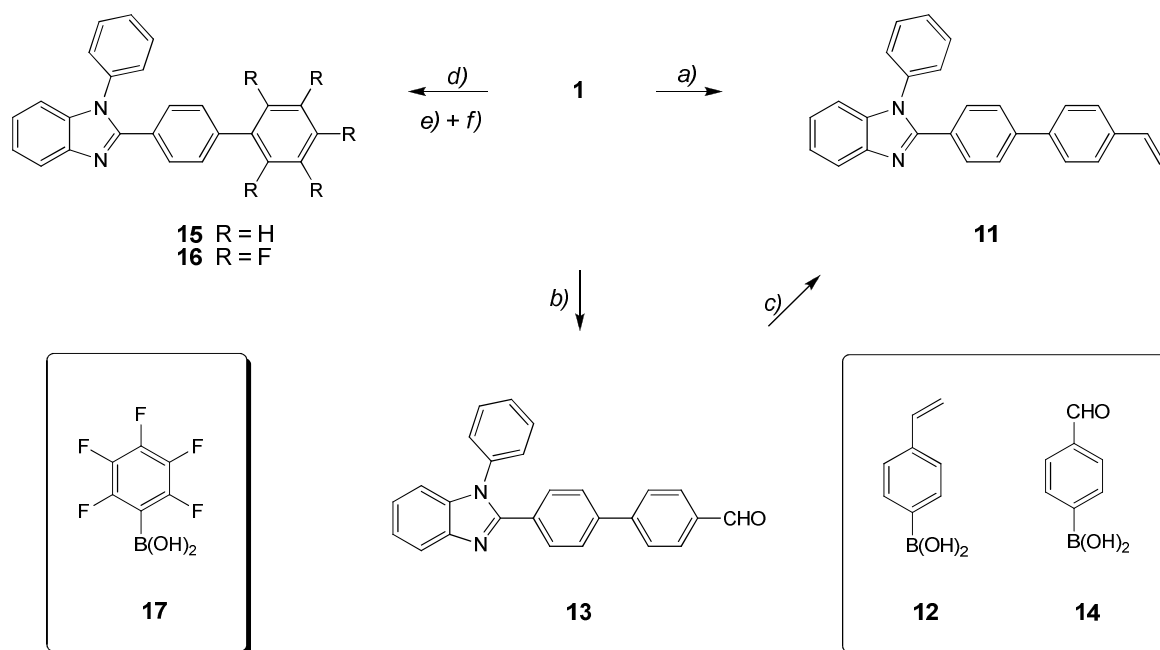


**Abbildung 20:** Charakteristische NMR-Signale für Vinyl-Gruppen am Beispiel der Verbindung **10** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Synthese des polymerisierungsfähigen Derivats **11**, das im Vergleich zu **10** eine zusätzliche Phenyl-einheit besitzt, erfolgte durch SUZUKI-Kupplung<sup>[94]</sup> des Bromids **1** mit *p*-Vinylphenylboronsäure (**12**) (Schema 4). Das gewünschte Produkt ließ sich nur in geringer Ausbeute von 55 % erhalten und war laut NMR-Spektren zudem vermutlich mit Edukt oder

dehalogeniertem Edukt verunreinigt. Eine chromatographische Abtrennung dieser Verunreinigungen gelang nicht. Deshalb wurde zur Einführung der Vinylgruppe die WITTIG-Reaktion des Aldehyds **13** entsprechend Schema 4 favorisiert. Der Aldehyd **13** konnte mit hoher Ausbeute (95 %) und Reinheit nach SUZUKI-Kupplung mit *p*-Formylphenylboronsäure (**14**) erhalten werden. Das IR-Spektrum von **13** weist eine sehr intensive Bande bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  auf, die zusammen mit dem Singulett bei  $\delta = 10.04\text{ ppm}$  im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) die Anwesenheit der Formyl-Gruppe bestätigt. Einkristalle dieser Verbindung waren für die Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich und bestätigen den Strukturvorschlag.

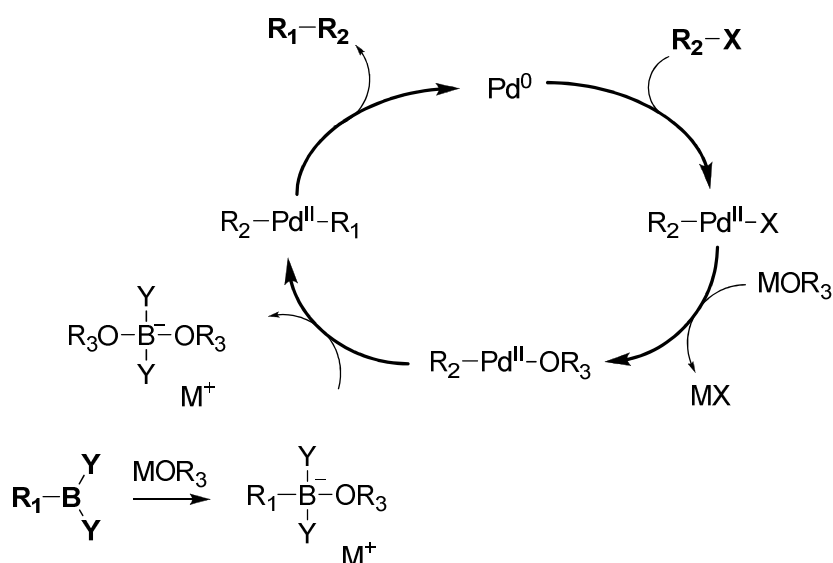
Die sich anschließende WITTIG-Reaktion zur styrolfunktionalisierten Verbindung **11** gelang in 72 % Ausbeute, was einer Gesamtausbeute von 66 % über vier Synthesestufen entspricht. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale einer Vinyl-Gruppe (vgl. Abbildung 20). Eine geminale Kopplung zwischen den terminalen Protonen wurde hier mit einer Kopplungskonstante von 0.8 Hz beobachtet, die bei Verbindung **10** möglicherweise aufgrund einer etwas schlechteren Auflösung des Spektrums nicht zu beobachten war.



**Schema 4:** Synthese des polymerisierbaren Benzimidazol-Derivats **11** sowie der Biphenyl-Derivate **15** und **16** (a) **12**,  $\text{PdCl}_2\text{dppf}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$  5:1, 55 % **11**. b) **14**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$  4:1, 18 h, Siedehitze, 95 % **13**. c)  $\text{MePPh}_3\text{Br}$ ,  $\text{KO}-t\text{-Bu}$ ,  $\text{THF}$ , 17 h,  $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 72 % **11**. d)  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$  4:1, 3 h, Siedehitze, 74 % **15**. e) **17**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DME}/\text{H}_2\text{O}$  4:1, 17 h, Siedehitze, 0 % **16**. f) **17**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{DMF}$ , 4 h, Siedehitze, 27 % **16**).

Ausgehend von dem Bromid **1** wurden die Referenzsubstanzen **15** und **16** direkt nach SUZUKI-Kupplung erhalten. Die Umsetzung von Phenylboronsäure ergab mit Hilfe von  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  als Katalysator und Natriumcarbonat als Base in einem 1,2-Dimethoxyethan/Wasser-Lösemittelgemisch das Biphenyl-Derivat **15** in einer Ausbeute von 74 %. Im EI-Massenspektrum der Verbindung dominieren die Peaks  $m/z = 346$  und  $345$ , wobei ersterer dem Molpeak entspricht. Das  $^{13}\text{C}$  DEPT NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von zwölf Wasserstoff tragenden Kohlenstoffatomen, die für die Verbindung erwartet werden können. Einkristalle von **15** waren für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse geeignet. Diese Messungen bestätigen den Strukturvorschlag.

Unter den gleichen Bedingungen die zur Bildung von **15** geführt haben, wurde ebenso versucht, Pentafluorphenylboronsäure (**17**) umzusetzen. Die Bildung der pentafluor-substituierten Verbindung **16** konnte nicht nachgewiesen werden. Das Edukt **1** wurde vollständig zurück gewonnen. Um diesen Befund zu erklären, muss ein Blick auf den Mechanismus der SUZUKI-Reaktion geworfen werden, der in Schema 5 dargestellt ist.

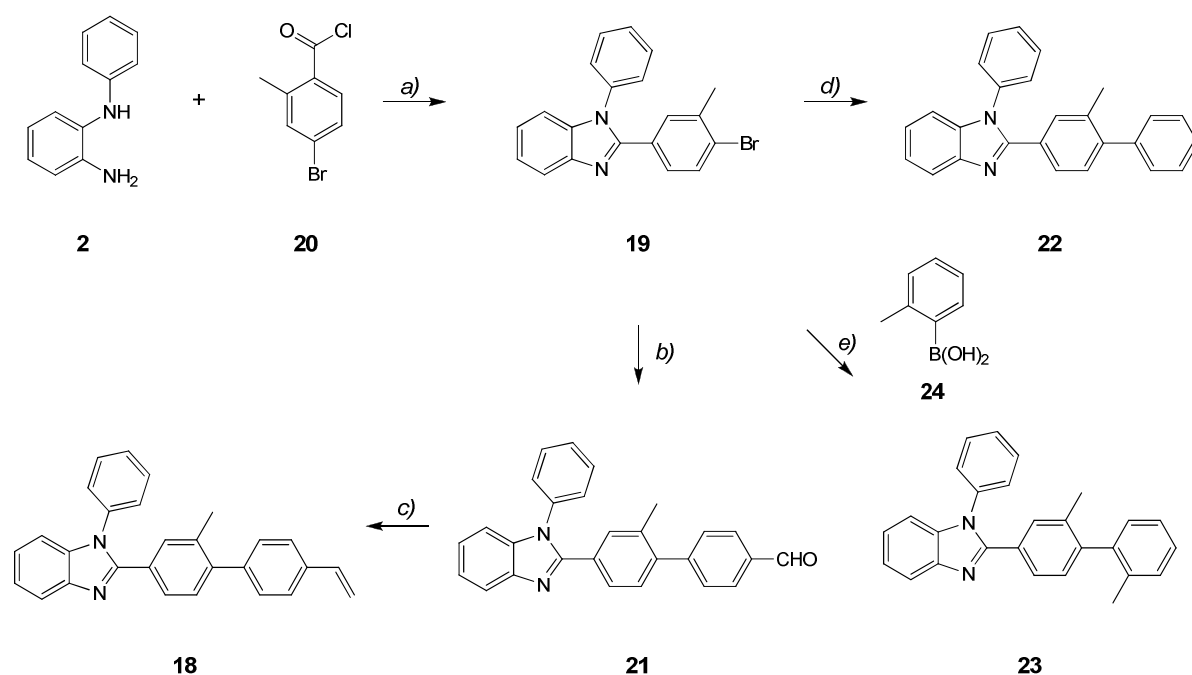


**Schema 5:** Mechanismus der SUZUKI-Reaktion zur Darstellung der Bedeutung einer Base (Boronsäure  $\text{R}_1\text{BY}_2$ , Arylhalogenid  $\text{R}_2\text{X}$ , Base  $\text{MOR}_3$ ).

Im Gegensatz zu den bei der STILLE-Kupplung eingesetzten Stannanen, müssen bei der SUZUKI-Kupplung die Boronsäuren durch eine Base aktiviert werden. Durch die tetragonale Bor-Spezies wird der anionische Charakter des bortragenden Kohlenstoffatoms erhöht und kann die Transmetallierung erleichtern.<sup>[95]</sup> Jedoch ist die Aktivierung der Boronsäure stark abhängig von der Art des Arylsubstituenten. Im Falle der Pentafluorphenylboronsäure (**17**) muss eine stärkere Base als Natriumcarbonat verwendet werden, da die stark elektronegativen

Fluor-Substituenten zu einer Desaktivierung führen. Entsprechend der Arbeit von TAKIMIYA et al.<sup>[96]</sup> wurde Kaliumphosphat als Base und Silber(I)oxid als Additiv für die Reaktion verwendet, die in *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt wurde und das gewünschte Produkt **16** in einer Ausbeute von 27 % ergab. Eine Steigerung der Ausbeute durch weitere Variation der Bedingungen gelang nicht.

Das Vorliegen der Pentafluorphenyl-Einheit wird im <sup>19</sup>F NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) durch drei Signalgruppen bei  $\delta = -143.3$ ,  $-155.2$  und  $-162.2$  ppm mit integralem Verhältnis von 2:1:2 bestätigt. Eine vollständige Zuordnung aller NMR-Signale ist durch die sehr intensiven Fluor-Kopplungen mit Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kernen nicht möglich. Zusätzliche NMR-Experimente wurden nicht durchgeführt, da auch Einkristalle dieser Verbindung erhalten werden konnten, die für die Kristallstrukturanalyse zugänglich waren und den Strukturvorschlag bestätigen.



**Schema 6:** Synthese des polymersisationsfähigen methylsubstituierten Phenylbenzimidazols **15** (a) DMF, 2 h, Siedehitze, 67 % **16**. b) **14**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O 4:1, 3 h, Siedehitze, 58 % **17**. c) MePPh<sub>3</sub>Br, KO-*t*-Bu, THF, 1 h, 0 °C, 58 % **15**. d) PhB(OH)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O 1:1, 15 h, Siedehitze, 75 % **22**. e) **24**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O 3:1, 1 d, Siedehitze, 36 % **23**).

Das methylsubstituierte Monomer **18** wurde entsprechend der Synthese zu **11** ausgehend von dem Bromid **19**<sup>[66]</sup> durch konsekutive SUZUKI- und WITTIG-Reaktionen synthetisiert (Schema 6). Das Bromid **19** wurde dabei direkt aus dem Phenyldiamin **2** und dem Säurechlorid **20** erhalten, indem die Edukte in siedendem *N,N*-Dimethylformamid zur



Reaktion gebracht wurden. Auf die Isolierung des hier nur intermediär gebildeten Amids (vgl. Schema 1) wurde verzichtet. Das Signal für die Methylgruppe erscheint im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) als Singulett bei  $\delta = 2.34$  ppm und im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum als Quartett bei  $\delta = 22.8$  ppm. Durch das Isotopenmuster des Molpeaks bei  $m/z = 364/362$  wird die Anwesenheit eines Bromatoms im Molekül bestätigt.

Das Bromid **19** wurde zusammen mit der Boronsäure **14** einer SUZUKI-Kupplung unterworfen und ergab in einer Ausbeute von 58 % die Formyl-Verbindung **21**. Die im Vergleich zur Bildung von **13** (95 % Ausbeute, Schema 4) deutlich schlechtere Ausbeute ist vermutlich auf eine sterische Hinderung durch die Methylgruppe zurückzuführen. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **21** zeigt bei  $\delta = 10.10$  ppm ein Singulett, das dem Proton der Aldehyd-Gruppe zuzuordnen ist. Die C=O-Streckschwingung wird im IR-Spektrum durch eine starke Bande bei  $1602\text{ cm}^{-1}$  angezeigt.

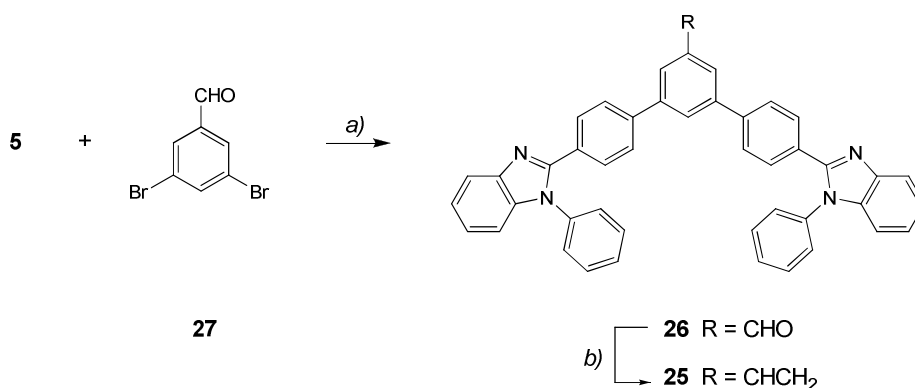
Das polymerisationsfähige methylsubstituierte Benzimidazol-Derivat **18** konnte schließlich in einer Gesamtausbeute von 23 % über drei Stufen erhalten werden, womit es deutlich schlechter zugänglich ist als die bereits vorgestellten Verbindungen **10** und **11**. Wie **10** und **11** zeigt **18** im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum die typischen Signalgruppen für die Vinylgruppe (vgl. Abbildung 20).

Die beiden Referenzverbindungen **22** und **23** wurden nach SUZUKI-Kupplungen mit Phenylboronsäure (75 % Ausbeute) bzw. der methylierten Boronsäure **24** (36 % Ausbeute) erhalten. Die geringe Ausbeute bei der Synthese von **23** ist vermutlich auf die sterischen Ansprüche beider Edukte zurückzuführen. Die Methylgruppen der Verbindungen **22** und **23** erscheinen in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren als Singulett um 2.0 ppm. Im Fall von **23** sind die Signale beider Methylgruppen überlagert, können aber dennoch vollständig zugeordnet werden. Von der Verbindung **22** konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch die Struktur bestätigen. Aufgrund von Unordnungen der Methylgruppe konnte jedoch kein Packungsbild der Struktur erhalten werden.

#### 4.1.2 Verzweigte 1,2-Diphenylbenzimidazole

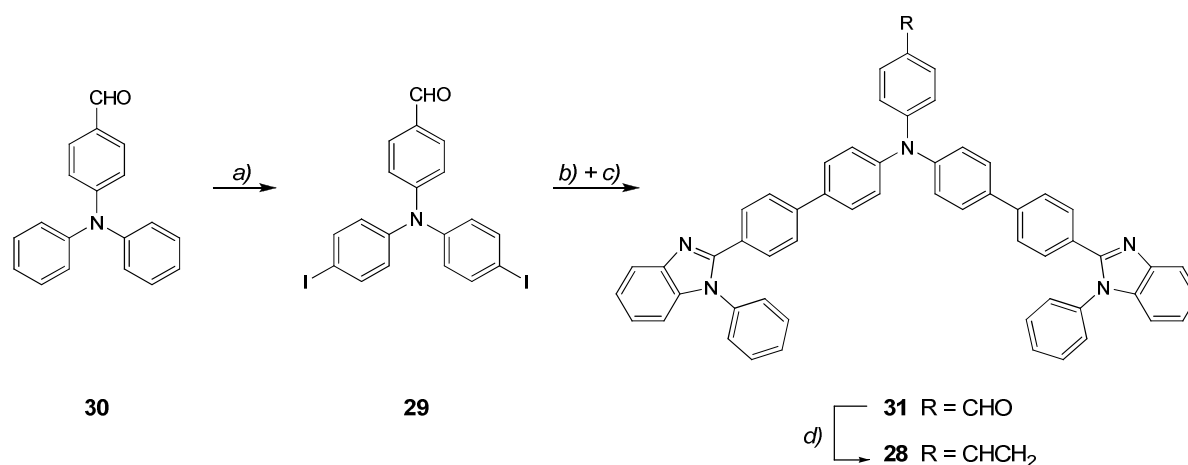
Die Synthese des verzweigten Phenylbenzimidazol-Monomers **25** gelang nach erfolgter SUZUKI-Kupplung durch WITTIG-Reaktion von **26**. Hierzu wurde 3,5-Dibrombenzaldehyd (**27**) mit der Benzimidazol-Boronsäure **5** gekuppelt (Schema 7). Die mäßige Ausbeute von 51 % lässt sich darauf zurückführen, dass eine doppelte Umsetzung mit der Boronsäure

erfolgen musste. Pro Kupplung entspricht dies etwa 70 % Ausbeute und somit einem akzeptablen Wert. Möglicherweise können allerdings auch Verunreinigungen in der Boronsäure **5** vorgelegen haben, da sich Boronsäuren nur schwer reinigen lassen. Das Vorhandensein der Formyl-Gruppe wird durch ein Singulett bei 10.11 ppm im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sowie einer Bande bei  $1705\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum bestätigt.



**Schema 7:** Synthese des polymerisierungsfähigen verzweigten Phenylbenzimidazol-Derivats **25** (a)  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DME/H}_2\text{O}$  6:1, 16 h, Siedehitze, 51 % **26**. b)  $\text{MePPh}_3\text{Br}$ ,  $\text{KO-}t\text{-Bu}$ , THF, 2 h,  $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 69 % **25**).

Anschließend ergab die WITTIG-Reaktion die polymerisationsfähige Struktur **25** in 69 % Ausbeute (32 % Gesamtausbeute über fünf Stufen) ergeben. Die Signalgruppen, die die Formyl-Gruppe des Edukts charakterisieren, fehlen bei **25**. Dagegen weist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum charakteristische Signale auf, die der Vinyl-Gruppe entsprechend Abbildung 20 zuzuordnen sind.

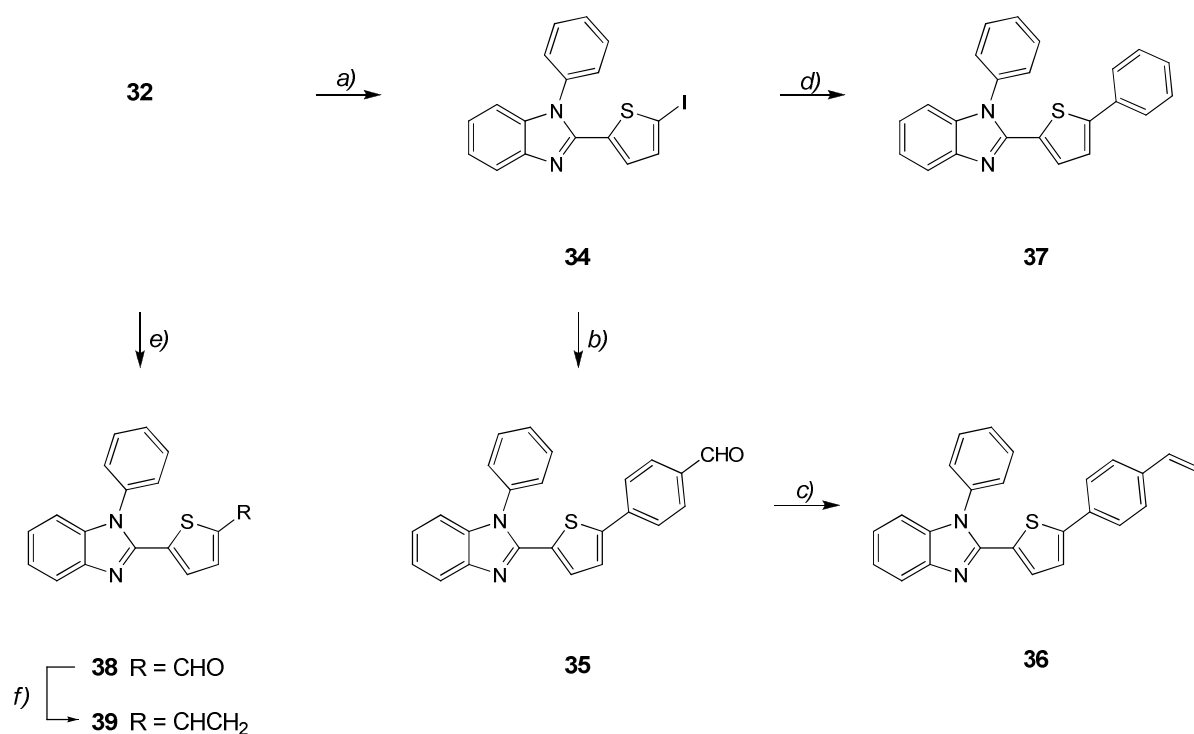


**Schema 8:** Synthese des ambipolaren verzweigten Phenylbenzimidazol-Derivats **28** (a)  $\text{KI}$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{AcOH/H}_2\text{O}$  10:1, 83 % **29**. b) **5**,  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DME/H}_2\text{O}$  3:1, 16 h, Siedehitze, 57 % **31**. c) **6**,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , DMF, 1 d, Siedehitze, 11 % **31**. d)  $\text{MePPh}_3\text{Br}$ ,  $\text{KO-}t\text{-Bu}$ , THF, 16 h, Siedehitze, 77 % **28**).



verwendet wurden, konnte die Bildung des Amids nicht beobachtet werden, da die Cyclisierung offensichtlich thermisch induziert wird.

Die 5-Position der Thiophen-Einheit von **32** ist durch den elektronenarmen Substituenten in 2-Position in besonderer Weise aktiviert und lässt damit Raum für vielfältige Derivatisierungs-Möglichkeiten. Die Bromierung von **32** mit *N*-Bromsuccinimid bei 0 °C in trockenem *N,N*-Dimethylformamid lieferte zwei Produkte, die sich säulenchromatographisch nicht voneinander separieren ließen. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich die gewünschte Verbindung auch darunter befand. Erfolgreicher erwies sich die kinetisch kontrollierte Lithiierung mit Hilfe von *n*-Butyllithium und das Abfangen des Intermediats mit elementarem Iod.<sup>[97]</sup> Diese Vorgehensweise ergab das iodierte Produkt **34** selektiv an der entsprechenden Position in 54 % Ausbeute (Schema 10).



**Schema 10:** Iodierung und Formylierung von **32** und weitere Derivatisierungen (a) 1. *n*-BuLi, THF, –80 °C, 1 h; 2. I<sub>2</sub>, THF, 54 % **34**. b) **14**, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O 5:2, 3 h, Siedehitze, 78 % **35**. c) MePPh<sub>3</sub>Br, KO-*t*-Bu, THF, 1 h, Raumtemp., 85 % **36**. d) PhB(OH)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DME/H<sub>2</sub>O 4:1, 54 % **37**. e) 1. *n*-BuLi, THF, –80 °C, 1 h, 2. DMF, 1 h, Raumtemp. → Siedehitze, 65 %, **38**. f) MePPh<sub>3</sub>Br, KO-*t*-Bu, THF, 10 min., Raumtemp., 39 % **39**).

Im Vergleich zum <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **32** findet sich im Spektrum von **34** ein integrales Proton weniger. Beweisen lässt sich die einfache Iodierung zusätzlich mit einem entsprechenden Molpeak (*m/z* = 436) im EI-Massenspektrum. Aufgrund der Kopplungs-

konstante von 4.0 Hz für die beiden Thiophen-Signale im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum kann davon ausgegangen werden, dass die Iodierung in 5-Position stattgefunden hat. Ansonsten ergäbe sich eine deutlich größere bzw. kleinere Kopplungskonstante.<sup>[98]</sup> Die Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren bestätigen diesen Befund.

Danach wurde zunächst das Iodid **34** in einer SUZUKI-Kupplung mit der Boronsäure **14** umgesetzt. Der Aldehyd **35** wurde hierbei in 78 % Ausbeute erhalten. Anschließend konnte das Styrol-Derivat **36** nach WITTIG-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid in 85 % Ausbeute und somit in einer Gesamtausbeute von 32 % über vier Stufen erhalten werden. Das Vorliegen der Formyl- und Vinyl-Gruppen der Verbindungen **35** und **36** konnte durch spektroskopische Daten bestätigt werden.

Die Referenzverbindung **37** wurde durch SUZUKI-Kupplung mit Phenylboronsäure (Schema 10) in einer Ausbeute von 54 % erhalten. Im Vergleich zum Edukt zeigt das  $^{13}\text{C}$  DEPT NMR-Spektrum die Anwesenheit von zwölf Wasserstoff tragenden Kohlenstoffatomen anstatt von neun bei dem Iodid **34**, was für die gelungene Einführung der Phenyl-Gruppe spricht. Untermuert wird dieses Ergebnis durch ein Signal im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 352$ , das dem Molpeak entspricht.

Aus der Thiophen-Verbindung **32** wurde nach kinetisch kontrollierter Lithiierung und Abfangen des Intermediates mit *N,N*-Dimethylformamid das Formylthiophen **38** in 65 % Ausbeute erhalten. Die sehr intensive Bande im IR-Spektrum bei  $1655\text{ cm}^{-1}$ , die der C=O-Streckschwingung zugeordnet werden kann, deutet aufgrund ihrer Rotverschiebung zu den bisher diskutierten C=O-Banden um  $1700\text{ cm}^{-1}$  auf einen Anteil einer intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindung hin.<sup>[98]</sup> Die WITTIG-Reaktion von **38** ergab das Vinylthiophen **39** in lediglich 39 % Ausbeute. Das Fehlen der intensiven Bande bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und das Vorliegen der zu erwartenden Signale einer Vinyl-Gruppe im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum beweisen den Strukturvorschlag.

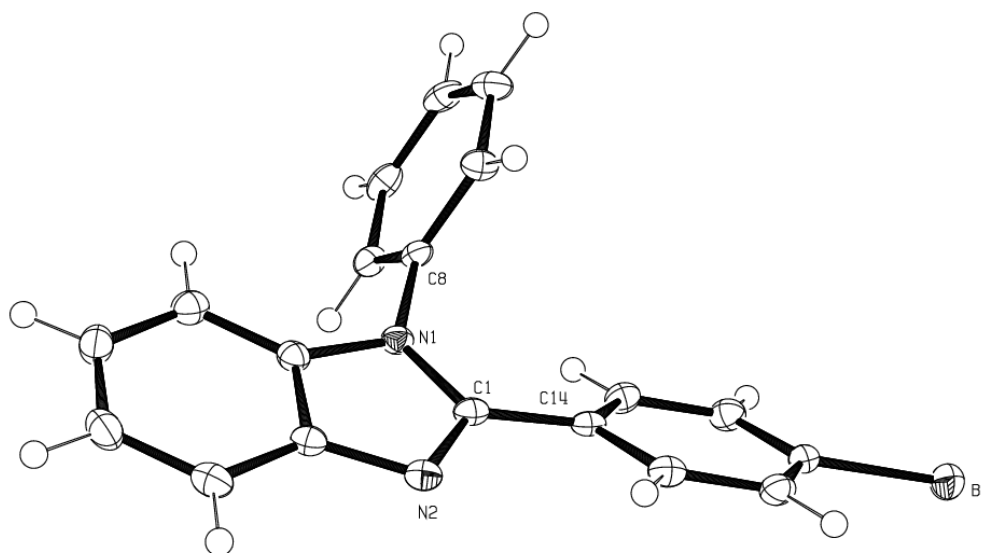
## 4.2 Kristallstrukturen

Von den Benzimidazol-Derivaten **1**, **13**, **15** und **16** konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Die wichtigsten Geometrie-Parameter dieser Kristallstrukturen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

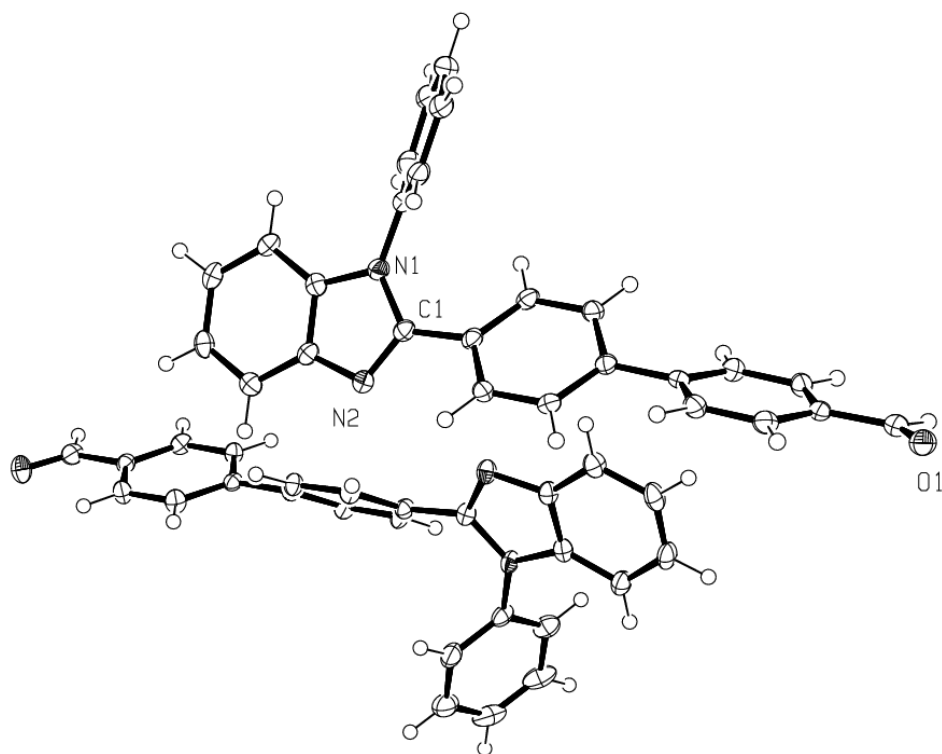
**Tabelle 1:** Ausgewählte Geometrie-Parameter der Kristallstrukturen von **1**, **13** und **16** [Å, °] (für die Zuordnung der aufgezählten Atome siehe Beispiel in Abbildung 21).

	<b>1</b>	<b>(13 × Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	<b>15</b>	<b>16 (Dimer)</b>
C1–N1	1.384	1.392 / 1.388	1.386	1.387 / 1.382
C1–N2	1.320	1.315 / 1.316	1.321	1.312 / 1.314
C1–C14	1.469	1.472 / 1.473	1.470	1.470 / 1.472
N1–C8	1.432	1.431 / 1.435	1.431	1.433 / 1.433
∠ N1-Phenyl	66.57	56.28 / 54.61	–64.99	–59.74 / –54.78
∠ C1-Phenyl(en)	24.42	32.32 / 44.38	–23.26	–41.75 / –43.31

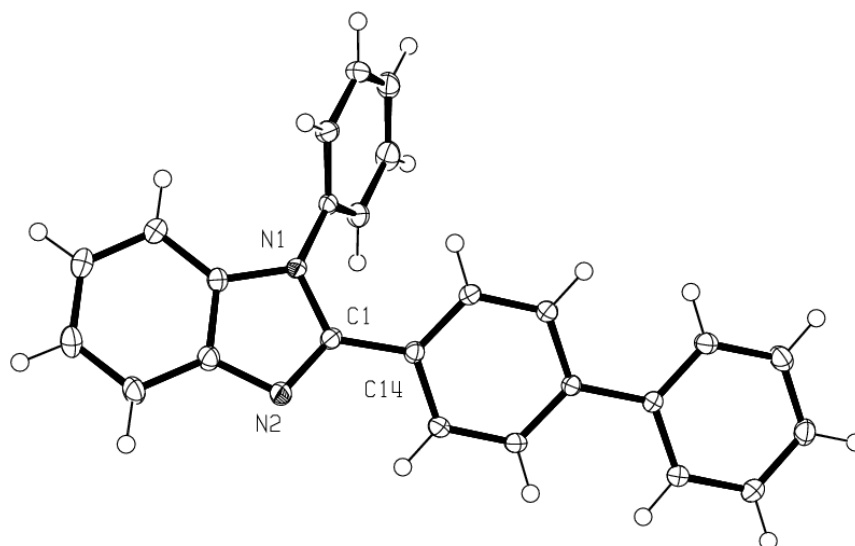
Die Strukturen der Verbindungen **1**, **13** und **16** im Kristall sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Während **1** und **15** als einzelne Moleküle kristallisieren, bilden **13** und **16** Dimere aus. Das Dimer von **13** enthält zusätzlich zwei Moleküle Diethylether, die ungeordnet vorliegen und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 22 dargestellt sind.



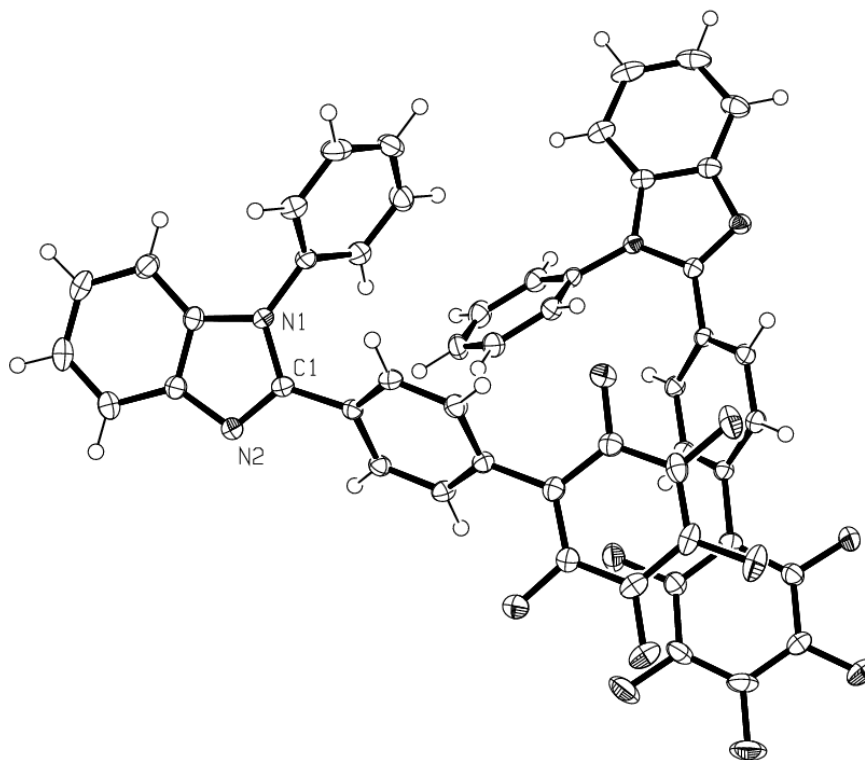
**Abbildung 21:** Ellipsoiddarstellung (50 %) von 2-(4-Bromphenyl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (**1**) im Kristall.



**Abbildung 22:** Ellipsoiddarstellung (50 %) von 4'-(1-Phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)biphenyl-4-carbaldehyd (**13**) im Kristall (zwei Moleküle Diethylether sind nicht dargestellt).



**Abbildung 23:** Ellipsoiddarstellung (50 %) von 2-(Biphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (**15**) im Kristall.



**Abbildung 24:** Ellipsoiddarstellung (50 %) von 2-(2',3',4',5',6'-Pentafluorobiphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]-imidazol (**16**) im Kristall.

Bei allen drei Strukturen liegen die Benzimidazol-Ringsysteme planar vor. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Längen ausgewählter Bindungen (C1–N1, C1–N2, C1–C14 und N1–C8) zeigen für alle Strukturen sehr ähnliche Werte. Dagegen unterscheiden sich die Strukturen in den Winkeln, die die planaren Benzimidazol-Ringsysteme jeweils zu dem Phenylring an N1 und zu der Phenyl(en)-Einheit an C1 ausbilden.

Während der Phenylring an N1 bei Verbindung **1** um  $66.6^\circ$  aus der Ebene der Benzimidazol-Einheit herausgedreht ist, beträgt dieser Winkel bei dem Dimer **13**  $56.3^\circ$  bzw.  $54.6^\circ$ , was vermutlich auf unterschiedliche Packungseffekte zurückgeführt werden kann. Der Phenylring an C1 bei Verbindung **1** liegt mit  $24.4^\circ$  deutlich mehr in der Ebene des Benzimidazols und sollte demnach eine stärkere Konjugation zum Heteroaromaten besitzen als der Phenylring an N1. Bei der Verbindung **13** ist die Phenyl(en)-Einheit an C1 mit einem Winkel von  $32.3^\circ$  bzw.  $44.4^\circ$  etwas mehr aus der Ebene herausgedreht, die das Benzimidazol aufspannt. Jedoch kann von keiner gestörten Konjugation gesprochen werden.

Bemerkenswerterweise sind im Fall der Verbindung **15** und des Dimeren von **16** (Abbildung 24) die Substituenten an N1 und C1 in eine andere Richtung gedreht als es bei **1** und **13** gefunden wurde. Dieser Befund ist in Tabelle 1 durch die negativen Vorzeichen dieser Winkel ausgedrückt. So bildet der Phenylring an N1 bei **15** einen Winkel von  $-65.0^\circ$  und bei



**16** einen Winkel von  $-59.7^\circ$  bzw.  $-54.8^\circ$  aus. Die absoluten Werte entsprechen somit in etwa denen, wie sie auch für **1** und **13** gefunden wurden. Der Benzolring an C1 bei **16** ist mit einem Winkel von  $-41.8^\circ$  bzw.  $-43.3^\circ$  ebenso in ähnlicher Weise aus der Imidazol-Ebene herausgedreht, wie es auch bei Verbindung **13** beobachtet wurde. Dagegen ist der Winkel, der bei **15** der Benzolring an C1 mit der Imidazol-Ebene ausbildet dem Betrage nach mit einem Winkel von  $-23.3^\circ$  mit dem entsprechenden Winkel in **1** vergleichbar.

Die Biphenyl-Einheit von **13** bildet einen Winkel von  $33.1^\circ$  bzw.  $38.5^\circ$  und entspricht damit in etwa dem Winkel, den man bei reinem Biphenyl in der Dampfphase erwarten würde ( $45^\circ$ ).<sup>[99,100]</sup> Dagegen nehmen die beiden Benzolringe vom Biphenyl im Kristall selbst eine koplanare Anordnung ein.<sup>[99]</sup> Bei Verbindung **15** wird diese koplanare Anordnung mit einem Winkel von  $7.4^\circ$  nahezu erreicht. Der analoge Winkel zwischen den beiden Benzolringen liegt bei der Verbindung **16** bei  $41.8^\circ$  bzw.  $43.3^\circ$ , womit der größere Raumbedarf der Fluorsubstituenten in den 2'- und 5'-Positionen dokumentiert ist.

## 4.3 Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften

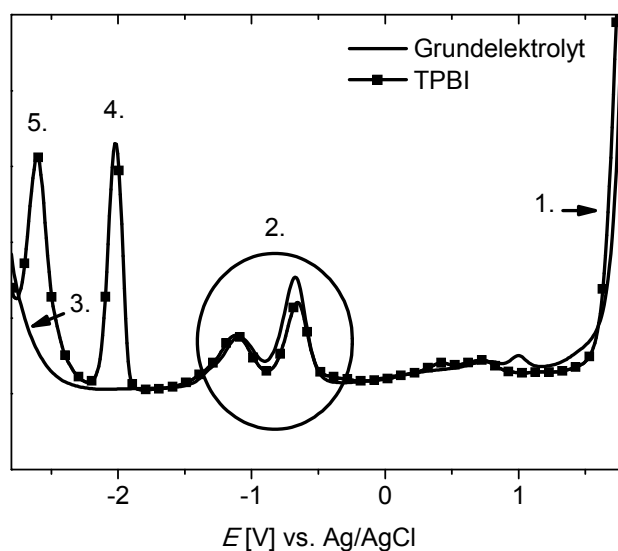
### 4.3.1 Differenzielle Pulsvoltammetrie

Während die Cyclovoltammetrie (CV) eine etablierte Methode ist, um Materialien für elektrooptische Anwendungen elektrochemisch zu charakterisieren, wird die differenzielle Pulsvoltammetrie (DPV) dagegen nur selten angewendet. Dabei bietet die DPV den Vorteil, dass nur sehr geringe Analytmengen benötigt werden. Da die hier vorgestellten Elektronentransportmaterialien einen großen HOMO-LUMO-Abstand besitzen, liegen ihre ersten Reduktions- sowie Oxidationspotenziale in Bereichen, in denen üblicherweise bereits eine Zersetzung des Grundelektrolyten beobachtet wird. Jedoch können bei der differenziellen Methode die Reduktions- und Oxidationspotenziale wesentlich besser bestimmt werden, weshalb diese Methode der etablierten CV vorgezogen wurde.

Die Benzimidazol-Derivate wurden in Lösung zusammen mit Tetrabutylammoniumfluorid als Leitsalz gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu Werten aus der Literatur zu erhalten, und um direkt die HOMO/LUMO-Lagen aus diesen Experimenten bestimmen zu können, wurden diese Werte schließlich gegen das Ferrocen/Ferrocen<sup>+</sup>-Paar als externen Standard bestimmt.

In Abbildung 25 sind exemplarisch die DPV-Kurven des Grundelektrolyten und der Lösung mit TPBI als Analyten jeweils in *N,N*-Dimethylformamid gezeigt. Besonders

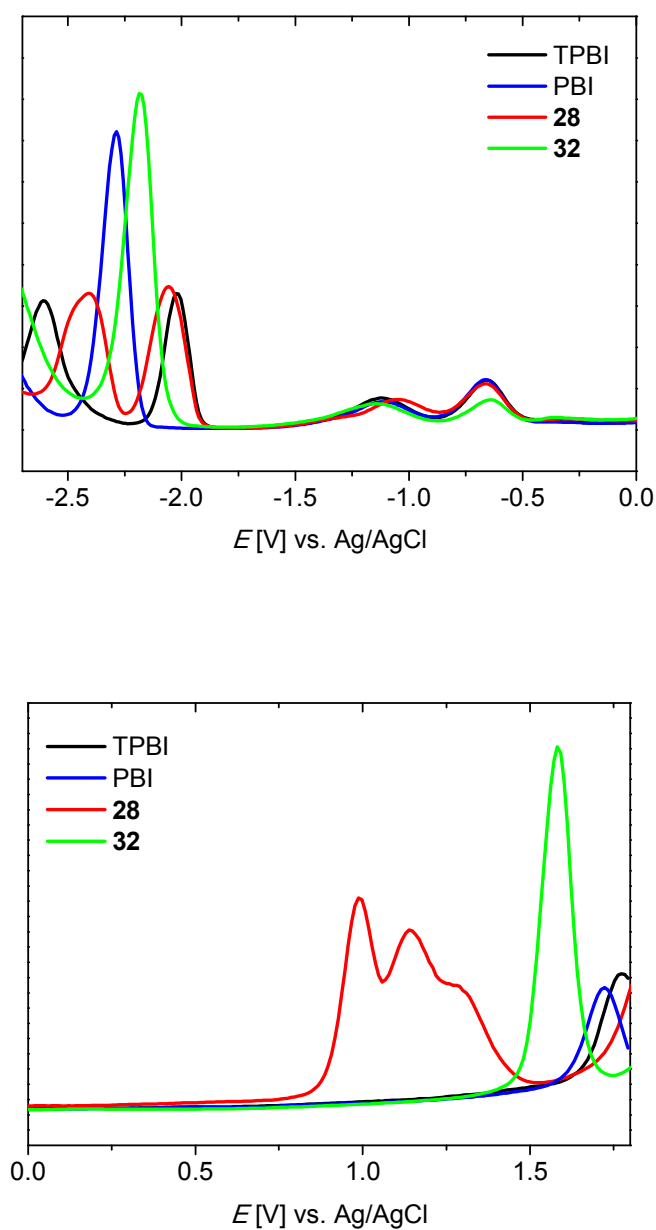
deutlich sind die sehr stark anwachsenden Kurven oberhalb eines Potentials von 1.5 V (1.). Dieses starke Anwachsen ist hier auf eine oxidative Abscheidung des Grundelektrolyten zurückzuführen. Bei der TPBI-Lösung ist keine Oxidation festzustellen. In reduktiver Richtung werden zwei Reduktionswellen (2.) beobachtet, die ebenso auf den Grundelektrolyten zurückgeführt werden können. In reduktiver Richtung beobachtet man bei der Lösung ohne Analyten ein Anwachsen der Kurven (3.) bei Potentialen unterhalb von  $-2.5$  V. Da dieser Bereich für die meisten Elektronentransportmaterialien nicht mehr interessant ist, ist dieses Elektrolytsystem gut dafür geeignet, das Reduktionsverhalten der Analyten zu untersuchen, nicht jedoch für den oxidativen Bereich.



**Abbildung 25:** DPV-Messungen des Grundelektrolyten ( $\text{Bu}_4\text{NF}$ ) und von TPBI als Lösungen in DMF.

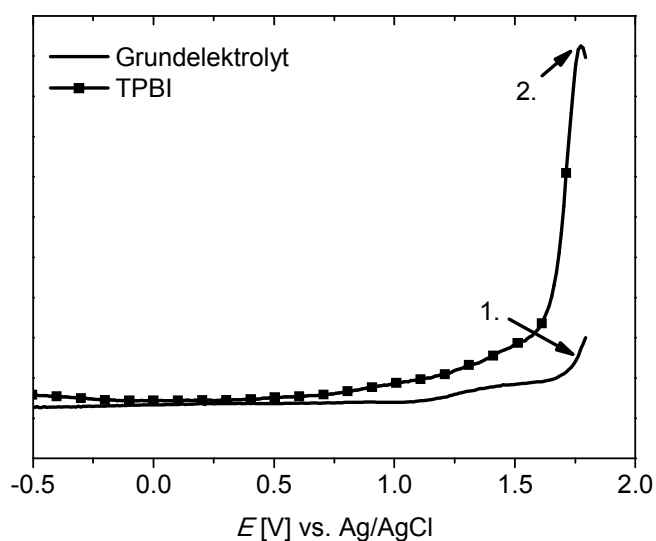
Bei der DPV-Kurve mit TPBI als Analyten (Abbildung 25) sind deutlich zwei Peaks (4. und 5.) zu erkennen. Das erste Peakpotenzial in reduktiver Richtung (4.) entspricht somit dem ersten Reduktionspotenzial und der zweite Peak (5.) dem zweiten Reduktionspotenzial des Analyten TPBI. Für diese Messung wird ein erstes Reduktionspotenzial von TPBI von 2.02 V gegen eine Ag/AgCl-Referenz gefunden. Misst man Ferrocen (Fc) unter den selben Bedingungen und verwendet das Oxidationspotenzial dieses Systems als externen Standard, so erhält man für das erste Reduktionspotenzial von TPBI einen Wert von  $-2.49$  V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Das Reduktionsverhalten aller hier vorgestellten polymerisationsfähigen Materialien und Referenzverbindungen wurden

analog untersucht. In Abbildung 26 (oben) sind beispielhaft die DPV-Kurven für drei Benzimidazol-Derivate im Vergleich zu TPBI dargestellt. Die ersten Reduktionspotenziale dieser Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.



**Abbildung 26:** Vergleich der DPV-Messungen an ausgewählten Benzimidazol-Derivaten im Reduktions- (oben, Lösungen in DMF) und Oxidations-Bereich (unten, Lösungen in Dichlormethan).

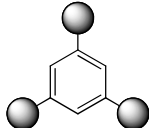
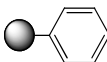
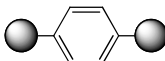
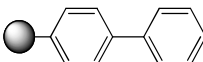
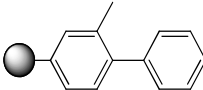
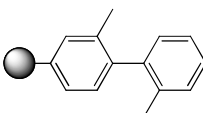
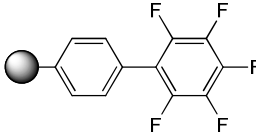
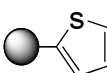
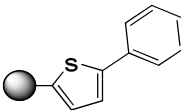
Da wegen der Abscheidung des Grundelektrolyten bei relativ niedrigen Potenzialen *N,N*-Dimethylformamid-Lösungen nicht geeignet sind, das Oxidationsverhalten der hier vorgestellten Materialien zu untersuchen, musste ein anderes Elektrolytsystem gefunden werden. Es zeigte sich, dass die Oxidationspotenziale von Benzimidazol-Derivaten gut in Dichlormethan-Lösungen zugänglich sind. Analog zu den Messungen in Abbildung 25, sind in die DPV-Kurven des Grundelektrolyten und einer TPBI-Lösung in Dichlormethan in Abbildung 27 dargestellt.



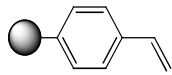
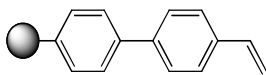
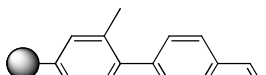
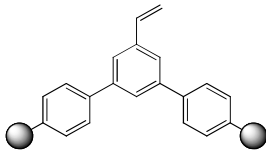
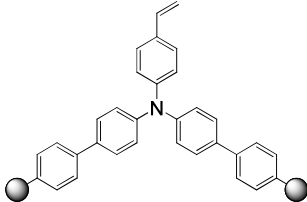
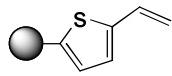
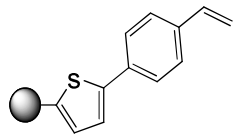
**Abbildung 27:** DPV-Messungen des Grundelektrolyten ( $\text{Bu}_4\text{NF}$ ) und von TPBI als Lösungen in Dichlormethan.

Hier ist zu erkennen, dass ein Ansteigen der Kurve in oxidativer Richtung bei der Messung des Grundelektrolyten deutlich später erfolgt (1.), sodass eine Messung bis zu einem Potenzial von 1.8 V (Ag/AgCl) unproblematisch durchgeführt werden kann. Bei der Messung mit TPBI als Analyten wird ein oxidativer Peak (2.) bei 1.77 V (Ag/AgCl) gefunden, was einem Potenzial von 1.17 V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  entspricht. Alle gemessenen Oxidationspotenziale sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Lediglich für Verbindung **9** konnte kein Peak in oxidativer Richtung gefunden werden. In Abbildung 26 (unten) sind beispielhaft die DPV-Kurven für drei Benzimidazol-Derivate im Vergleich zu TPBI dargestellt.

**Tabelle 2a:** Elektrochemische und optische Eigenschaften der nicht polymerisationsfähigen Benzimidazol-Derivate im Vergleich zu TPBI und PBI (Reduktionspotentiale  $E^{\text{red}}$  gemessen durch DPV gegen das  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ -Paar ( $\text{Fc}$  = Ferrocen) in DMF; Oxidationspotentiale  $E^{\text{ox}}$  gemessen als Lösungen in Dichlormethan;  $\Delta E^{\text{el}} = E^{\text{ox}} - E^{\text{red}}$ ;  $\Delta E^{\text{opt}}$  bestimmt als *on-sets* aus Absorptionsmessungen als  $10^{-5}$  M Lösungen in Chloroform;  $E^{\text{em}}$  Energien der Emissionswellenlängen  $\lambda^{\text{max}}$  aus PL-Messungen als Lösungen in Chloroform).

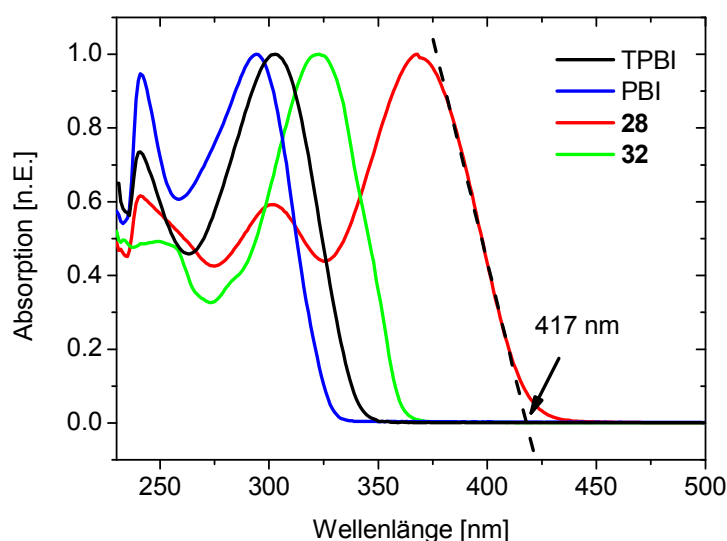
Verbindung	$E^{\text{red}}$ [V] (LUMO [eV])	$E^{\text{ox}}$ [V] (HOMO [eV])	$\Delta E^{\text{el}}$ [eV]	$\Delta E^{\text{opt}}$ [eV]	$E^{\text{em}}$ [eV]
TPBI 	<b>-2.49</b> <b>(-2.31)</b>	<b>1.17</b> <b>(-5.97)</b>	<b>3.66</b>	<b>3.66</b>	<b>3.42</b>
PBI 	-2.75 (-2.05)	1.13 (-5.93)	3.88	3.77	3.50
<b>9</b> 	-2.36 (-2.44)	–	–	3.36	3.15
<b>15</b> 	-2.52 (-2.28)	1.03 (-5.84)	3.55	3.54	3.35
<b>22</b> 	-2.64 (-2.16)	1.14 (-5.94)	3.78	3.66	3.43
<b>23</b> 	-2.73 (-2.07)	1.16 (-5.96)	3.89	3.70	3.47
<b>16</b> 	-2.46 (-2.34)	1.29 (-6.09)	3.75	3.56	3.34
<b>32</b> 	-2.36 (-2.44)	1.02 (-5.82)	3.67	3.42	3.32
<b>37</b> 	-2.39 (-2.41)	0.92 (-5.72)	3.31	3.08	2.99

**Tabelle 2b:** Elektrochemische und optische Eigenschaften der polymerisationsfähigen Benzimidazol-Derivate im Vergleich zu TPBI und PBI.

	Verbindung	$E^{\text{red}}$ [V] (LUMO [eV])	$E^{\text{ox}}$ [V] (HOMO [eV])	$\Delta E^{\text{el}}$ [eV]	$\Delta E^{\text{opt}}$ [eV]	$E^{\text{em}}$ [eV]
10		-2.50 (-2.30)	1.00 (-5.80)	3.50	3.52	3.37
11		-2.44 (-2.36)	0.93 (-5.73)	3.37	3.37	3.23
18		-2.52 (-2.28)	1.11 (-5.91)	3.63	3.56	3.34
25		-2.47 (-2.33)	0.99 (-5.79)	3.46	3.48	3.32
28		-2.52 (-2.28)	0.38 (-5.18)	2.90	2.97	2.78
39		-2.36 (-2.44)	0.86 (-5.66)	3.22	3.18	3.04
36		-2.30 (-2.50)	0.83 (-5.63)	3.13	2.99	2.88

### 4.3.2 Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Die polymerisationsfähigen Materialien und Referenzverbindungen wurden mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich in verdünnten Lösungen durchgeführt. In Abbildung 28 sind die Absorptionsspektren von TPBI und einigen ausgewählten Verbindungen als Chloroform-Lösungen dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Phenylbenzimidazole eine ausgeprägte Absorptionsbande bei größeren Wellenlängen zeigen.



**Abbildung 28:** Normierte Absorptionsspektren ( $10^{-5}$  M Lösungen in Chloroform) ausgewählter Benzimidazol-Derivate und Darstellung zur Ermittlung der längstwelligen Absorptionskante am Beispiel von **28**.

Graphisch können aus den längstwelligen Absorptionskanten (siehe Abbildung 28) die entsprechenden Wellenlängen und somit die zugehörigen Energien des energieärmsten Übergangs bestimmt werden. Dieser als optischer HOMO-LUMO-Abstand ( $\Delta E^{\text{opt}}$ ) bezeichnete Wert korreliert mit der Energie des HOMO-LUMO-Abstands und ist in Tabelle 2 den elektronischen HOMO-LUMO-Abständen  $\Delta E^{\text{el}}$  gegenüber gestellt. Die entsprechenden Werte wurden dabei aus Lösungen in Chloroform mit Konzentrationen von etwa  $10^{-5}$  M bestimmt.

**Tabelle 3:** Molare Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  (in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) der längstwelligen Absorptionsbanden  $\lambda_{\max}$  (in nm) in Chloroform- und Acetonitril-Lösungen.

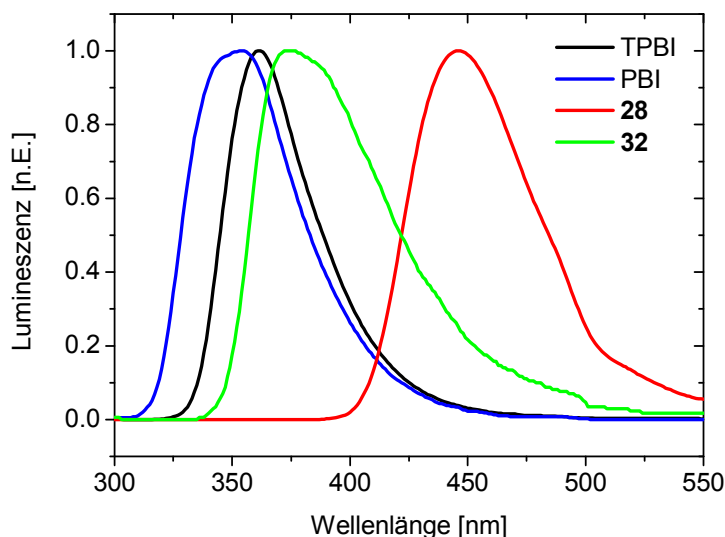
Verbindung	<i>Chloroform</i>		<i>Acetonitril</i>	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
TPBI	<b>303</b>	<b>55900</b>	<b>300</b>	<b>55500</b>
PBI	294	17400	292	17000
<b>9</b>	324	36300	321	19000
<b>15</b>	309	31700	306	28500
<b>22</b>	303	26600	300	26300
<b>23</b>	297	22700	299	23200
<b>16</b>	307	28200	304	25700
<b>32</b>	323	20000	315	19200
<b>37</b>	352	29900	345	32600
<b>10</b>	314	28300	306	27300
<b>11</b>	321	47000	315	44100
<b>18</b>	307	35700	304	35500
<b>25</b>	314	57700	312	54500
<b>28</b>	368	66700	nicht unlöslich	
<b>39</b>	348	26200	345	27600
<b>36</b>	361	37400	357	40000

Neben den Untersuchungen an den längstwelligen Absorptionskanten, lassen sich die energiearmen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  und ihre zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten ebenso miteinander vergleichen und diskutieren. Diese Werte sind in Tabelle 3 für alle Benzimidazol-Derivate dargestellt.

Analog zu den Absorptionsmessungen der Benzimidazol-Derivate, wurden diese Verbindungen ergänzend in ihren Photolumineszenzen in Chloroform-Lösungen untersucht.



Als Anregungswellenlänge wurde für alle Messungen  $\lambda^{\text{ex}} = 300$  nm gewählt, damit gewährleistet ist, dass die Anregungswellenlänge außerhalb der Emissionsspektren liegt. Abbildung 29 zeigt die Fluoreszenzspektren ausgewählter Verbindungen im Vergleich zu den Messungen an TPBI. Die Emissionsmaxima aller untersuchten Verbindungen lassen sich in Energien  $E^{\text{em}}$  umrechnen, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

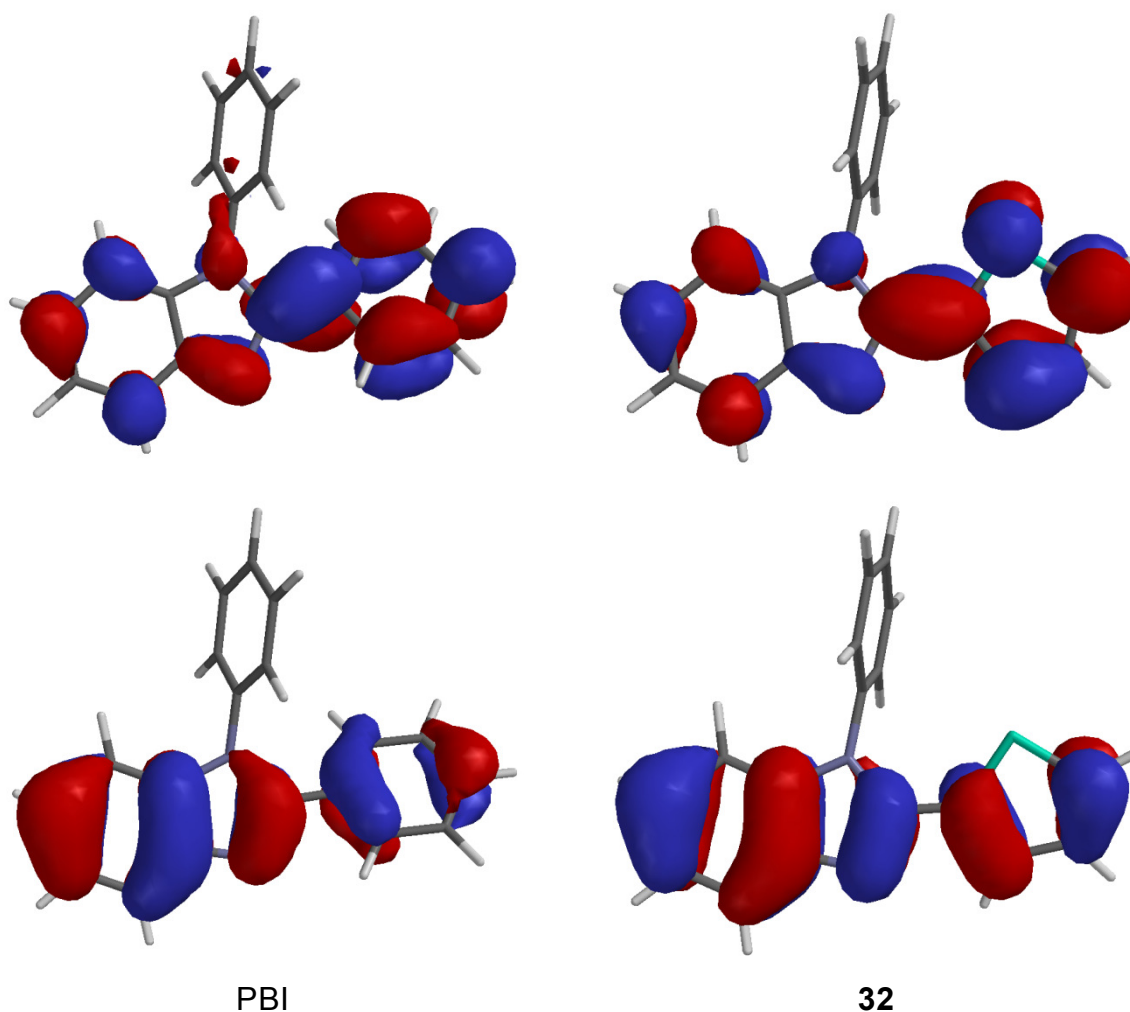


**Abbildung 29:** Normierte Photolumineszenzspektren (Lösungen in Chloroform) ausgewählter Benzimidazol-Derivate (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 300$  nm).

### 4.3.3 Diskussion

Um ein Verständnis der elektronentransportierenden Eigenschaften der Benzimidazole zu erhalten, wurden Molekülorbital-Berechnungen wie beispielhaft an PBI und **32** durchgeführt. Hierzu wurde zunächst eine Geometrie-Optimierung und dann eine Berechnung der Orbitalenergien mit einem HF/6-31G\*\*-Basissatz durchgeführt (Abbildung 30).

In Abbildung 30 ist zu erkennen, dass das LUMO beider Verbindungen sowohl auf der Benzimidazol-Einheit als auch dem Phenylring am Benzimidazol-Kohlenstoff lokalisiert ist. Ein ähnliches Verhalten wird für das HOMO beider Moleküle gefunden. Der Phenylring an N-1 ist nach diesen Berechnungen nicht an den Grenzorbitalen beteiligt. Eine Substitution der Phenyl- bzw. Thiophen-Einheiten an C-2 sollte sich demnach direkt auf die energetischen Lagen von HOMO und LUMO auswirken.



**Abbildung 30:** HOMO (unten) und LUMO (oben) von PBI und 32 entsprechend HF/6-31G\*\*-Berechnungen.

Entsprechend der allgemein akzeptierten Formel nach POMMERHNE et al.<sup>[101]</sup> lassen sich die energetischen Lagen der Grenzorbitale aus den ersten Oxidations- und Reduktionspotenzialen einer Verbindung abschätzen, wenn sie gegen das Fc/Fc<sup>+</sup>-Paar gemessen sind. Hierbei wird davon ausgegangen, dass das Oxidationspotenzial von Ferrocen bei  $-4.80$  eV liegt, wonach sich folgende Gleichungen (1) und (2) zur Berechnung der HOMO- und LUMO-Energien ergeben.

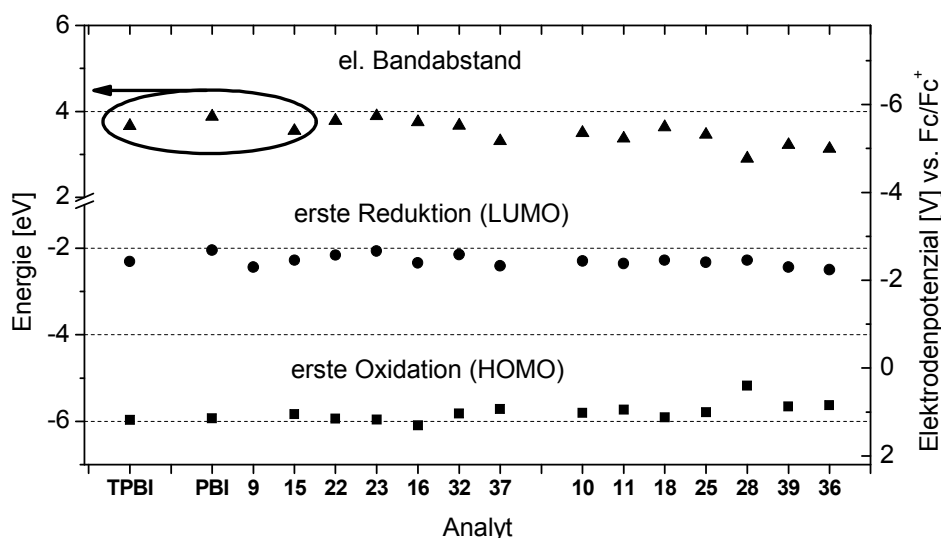
$$E^{\text{HOMO}} = -(4.80 + E^{\text{ox}}) \text{ eV} \quad (1)$$

$$E^{\text{LUMO}} = -(4.80 + E^{\text{red}}) \text{ eV} \quad (2)$$

$$\Delta E^{\text{el}} = |E^{\text{HOMO}} - E^{\text{LUMO}}| \quad (3)$$

Desweiteren lässt sich nach Gleichung (3) aus den ersten Reduktions- und Oxidationspotenzialen der elektronische HOMO-LUMO-Abstand  $\Delta E^{\text{el}}$  ermitteln. Dieser

Wert ist für alle untersuchten Benzimidazole in Tabelle 2 dargestellt. In Abbildung 31 sind die berechneten Werte der Grenzorbitale aller Verbindungen zusammen mit ihren HOMO-LUMO-Abständen dargestellt.



**Abbildung 31:** Oxidations- und Reduktionspotenziale bzw. energetische Lagen von HOMO und LUMO sowie HOMO-LUMO-Abstände der untersuchten Benzimidazole aus elektrochemischen Messungen.

Das Reduktionspotenzial für TPBI wurde bei  $-2.49$  V gefunden und liegt damit höher als bei der Struktur PBI, für das ein Wert von  $-2.75$  V bestimmt wurde. Dagegen sind die Oxidationspotenziale beider Verbindungen mit  $1.17$  V (TPBI) und  $1.13$  V (PBI) recht ähnlich. Hieraus ergibt sich ein um  $0.22$  eV größerer HOMO-LUMO-Abstand für PBI ( $3.88$  eV) gegenüber TPBI ( $3.66$  eV). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass bei TPBI trotz der *meta*-Verknüpfung der drei Benzimidazol-Einheiten zueinander eine Konjugation untereinander vorhanden sein muss, obwohl sich annehmen lässt, dass bei dem Molekül TPBI die Benzimidazol-Einheiten aus sterischen Gründen weiter aus der Ebene des Benzolkerns herausgedreht sind, als es bei PBI der Fall sein sollte. Das Reduktionspotenzial von **9** ( $-2.36$  V) liegt noch um  $0.13$  V höher als das des Standard-Elektronentransportmaterials TPBI. Als Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich die *para*-Verknüpfung beider Benzimidazol-Einheiten am zentralen Benzolring anzuführen, weshalb beide Elektronentransport-Einheiten direkt miteinander wechselwirken können.

Vergleicht man das Biphenyl-Derivat **15** mit PBI, so ist dessen Reduktionspotenzial ( $-2.52$  V) erwartungsgemäß höher und liegt somit in der Nähe des Reduktionspotenzials von TPBI. Durch die sukzessive Einführung von Methylgruppen in den Verbindungen **22**

und **23** sollte untersucht werden, inwieweit sich die Störung einer ungehinderten Konjugation in der Biphenyl-Einheit von **15** auf das Reduktionspotenzial auswirkt. Dieser Trend ist in Abbildung 31 deutlich zu erkennen, wonach  $E^{\text{red}}$  in der Reihenfolge **15** > **22** > **23** abnimmt. Bei **23** liegt  $E^{\text{red}}$  (−2.73 V) schließlich in dem Reduktionsbereich von PBI. Vergleicht man das oxidative Verhalten dieser Verbindungen, so ist deutlich, dass das Oxidationspotenzial in der Reihenfolge **23** > **22** > **15** abnimmt. Die Potenziale von **22** (1.14 V) und **23** (1.16 V) liegen auch hier im Bereich des Potenzials von PBI (1.13 V). Der Trend bestätigt die Ergebnisse, die auch für die Reduktionspotenziale diskutiert wurden. Die beiden Methylgruppen heben somit die konjugativen Effekte der zusätzlichen Phenylgruppe im Vergleich zu PBI völlig auf. Bildhaft lassen sich **23** und PBI als elektrochemische „Zwillinge“ bezeichnen, wobei zu bemerken ist, dass beide Verbindungen ein sehr unterschiedliches Verhalten im Feststoff zeigen. Während PBI (Schmelzpunkt 111–113 °C) leicht kristallisiert, neigt **23** nicht zur Kristallisation und bildet ein molekulares Glas mit niedrigem Erweichungspunkt (30 °C) aus.

Die Verbindung **16** trägt im Vergleich zu **15** fünf Fluor-Substituenten am terminalen Benzolring der Biphenyleinheit. Hier galt es zu untersuchen, welchen Einfluss zusätzliche elektronenziehende Gruppen oder Atome (hier Fluorsubstituenten) auf das Redox-Verhalten ausüben. Das Reduktionspotenzial von **16** ist mit −2.46 V um 0.06 V größer als das von **15**. Das zeigt, dass **16** in der Lage ist, leichter ein Elektron aufzunehmen als **15**, auch wenn dieser Effekt nur sehr schwach ausgeprägt ist. Drastischer wirkt sich dagegen die Fluorsubstitution auf das Oxidationspotenzial aus. So wurde das erste Oxidationspotenzial von **16** zu 1.29 V bestimmt und liegt damit 0.26 V höher als bei der unsubstituierten Verbindung. Auch im Vergleich zu TPBI lässt sich **16** schlechter oxidieren, weshalb sich ein solches Material aufgrund seines elektrochemischen Verhaltens noch besser als TPBI gleichzeitig als sog. „Lochblocker“ in einer OLED einsetzen lassen sollte.<sup>[102]</sup> Jedoch verhindert die Kristallisationsneigung die Evaluierung dieser Verbindung als Funktionsmaterial in einem Bauteil.

Wird die Phenylgruppe in 2-Position am Benzimidazol **15** durch eine Thiophenyl-Einheit substituiert und damit **32** erhalten, so erhöht sich das Reduktionspotenzial um 0.1 V auf −2.65 V. Bei der Betrachtung des Oxidationspotenzials beobachtet man hingegen den gegenteiligen Effekt. So nimmt beim Übergang PBI → **32**  $E^{\text{ox}}$  um 0.11 V auf 1.02 V ab. Desweiteren kann die Verbindung **37** direkt mit dem Biphenyl-Derivat **15** verglichen werden. Hierbei bewirkt die Substitution der Phenyl-Einheit durch das Thiophen ebenso eine Absenkung des elektronischen HOMO-LUMO-Abstandes von 3.55

auf 3.31 eV, der in gleicher Weise aus einem höheren Reduktionspotenzial ( $-2.39$  V) und einem geringeren Oxidationspotenzial ( $0.92$  V) resultiert. Damit können 2-Thiophenylbenzimidazole aufgrund ihres elektrochemischen Verhaltens (höhere Reduktionspotenziale als ihre 2-Phenyl-Derivate) durchaus als ebenso attraktive Funktionsmaterialien angesehen werden, deren Evaluierung in Bauteilen sich lohnen könnte.

Zwar lassen sich die polymerisationsfähigen Materialien in ihrem elektrochemischen Verhalten nicht mit ihren entsprechenden Polymeren vergleichen, da sie eine zusätzliche in Konjugation stehende Vinyl-Gruppe besitzen, aber dennoch lassen sich gewisse Trends ableiten, diskutieren und die analytischen Methoden damit bestätigen. Vergleicht man so PBI mit seinem vinylsubstituierten Derivat **10**, so kann man feststellen, dass die zusätzliche Konjugationseinheit zu einem höheren Reduktionspotenzial ( $-2.50$  V) und einem verminderten Oxidationspotenzial ( $1.00$  V) führt, was in einem um  $0.38$  eV geringerem elektronischen HOMO-LUMO-Abstand resultiert. Ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet man ebenso bei den Paaren **15/11**, **22/18**, **32/39** und **37/36**. In allen Fällen wird der elektronische HOMO-LUMO-Abstand erwartungsgemäß geringer ( $0.15$ – $0.45$  eV).

Möchte man das Redoxverhalten des verzweigten Derivats **25** diskutieren, so kann man diese Verbindung mit den polymerisationsfähigen Materialien **10** und **11** vergleichen. Das Reduktionspotenzial nimmt in der Reihenfolge  $\mathbf{11} > \mathbf{25} > \mathbf{10}$  ab, während das Oxidationspotenzial dieser Verbindungen in gleicher Folge  $\mathbf{11} < \mathbf{25} < \mathbf{10}$  zunimmt. Aufgrund der *meta*-Verknüpfung des Vinyl-Substituenten in **25** bezüglich der Benzimidazol-Einheiten lässt sich jedoch annehmen, dass das Redoxverhalten nach der Polymerisation durchaus mit dem Monomer selber vergleichbar ist. Mit seinem Reduktionspotenzial von  $-2.47$  V liegt es sehr nahe an dem von TPBI, lediglich das Oxidationspotenzial ( $0.99$  V) liegt um  $0.18$  V niedriger.

Ebenso wie **25** zeigt das ambipolare Monomer **28** ein Reduktionspotenzial ( $-2.52$  V) ähnlich dem des TPBI. Im Vergleich zu allen anderen hier vorgestellten Benzimidazolen, weist **28** ein besonders niedriges Oxidationspotenzial ( $0.38$  V) auf, womit der ambipolare Charakter des Materials gezeigt werden kann. Daraus ergibt sich ein besonders niedriger HOMO-LUMO-Abstand von  $2.90$  eV. Allein von den elektrochemischen Daten lässt sich vermuten, dass ein entsprechendes ambipolares Polymer in der Lage sein sollte, sowohl Elektronen als auch Löcher transportieren zu können. Zumindest sind die Voraussetzungen hierfür bei diesem Monomer gegeben. Die hier gefundenen Redoxpotenziale korrelieren gut mit den Daten, die kürzlich von CHEN et al.<sup>[103]</sup> über

ambipolare Materialien mit Triarylamin- und Benzimidazol-Einheiten publiziert wurden.

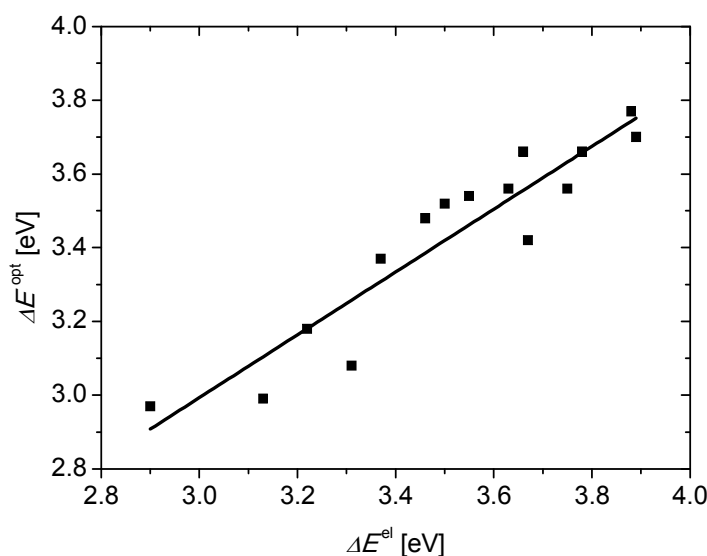
Die Grenzorbitale HOMO und LUMO (Abbildung 30) weisen bei beiden Verbindungen eine sehr große Ähnlichkeit auf. Desweiteren ist bei allen vier MO-Diagrammen eine deutliche Beteiligung von  $\pi$ -Orbitalen erkennbar, weshalb die längstwellige Absorptionsbande von PBI und **32** mit entsprechenden Absorptionspeaks bei 294 und 323 nm (vgl. Abbildung 28) auf einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückgeführt werden können. Aufgrund der sehr ähnlichen Kurvenformen in den Absorptionsspektren aller hier untersuchten Benzimidazol-Derivate und vergleichbaren Extinktionskoeffizienten kann davon ausgegangen werden, dass auch bei den übrigen Verbindungen die längstwellige Absorptionsbande auf einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beruht. Lediglich für das ambipolare Monomer **28** ergibt sich ein anderes Absorptionsverhalten (Abbildung 28). Das Absorptionsspektrum von **28** weist eine bathochrom verschobene Absorptionsbande um  $\lambda_{\max} = 368$  nm auf, die einen Ladungstransfercharakter (*charge transfer*) besitzt und sich als elektronischer Übergang von der Triarylamin- zu der Benzimidazol-Einheit beschreiben lässt. Ein vergleichbares Verhalten ist in der Literatur an ambipolaren Materialien dokumentiert.<sup>[66,68,103]</sup>

Wie der Vergleich der längstwelligen Absorptionen  $\lambda_{\max}$  in Chloroform- und Acetonitril-Lösungen zeigt (Tabelle 3), weisen die Benzimidazol-Derivate keinen offensichtlichen Solvatochromismus auf. Dieser Befund stimmt mit den Aussagen überein, die in der Literatur für andere Benzimidazole gemacht sind.<sup>[103]</sup> Vergleicht man die molaren Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionen (Tabelle 3), so lassen sich einige Trends erkennen. Die Größen der Extinktionskoeffizienten gemessen in Chloroform- oder Acetonitril-Lösungen liegen jeweils in der selben Größenordnung und weichen nur gering voneinander ab. Eine Ausnahme hierfür stellt lediglich Verbindung **9** dar (vgl. Tabelle 3). Es ist deutlich, dass bei zunehmender Anzahl der Benzimidazol-Einheiten im Molekül, die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  nahezu proportional zunehmen. So wird für TPBI bei  $\lambda_{\max}$  (Chloroform) ein zugehöriger molarer Extinktionskoeffizient von  $55900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gefunden, während dieser Wert bei PBI  $17400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  beträgt und für das Bisbenzimidazol-Derivat **9**  $36300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Ergebnis unterstützt die Aussage, dass die Benzimidazol-Einheiten einen deutlichen Anteil an der langewelligsten Absorptionen besitzen. Desweiteren zeigt sich auch, dass zunehmende Konjugationslänge ebenso zu einer Erhöhung von  $\epsilon_{\max}$  führt. Für das Monomer **10** (das vinylsubstituierte Derivat von PBI) wurde ein Wert von  $28300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gefunden.

Da bei vielen Funktionsmaterialien die Reduktionspotenziale nicht zugänglich sind, um

hieraus die LUMO-Lage zu bestimmen, wird sehr häufig der optische HOMO-LUMO-Abstand  $\Delta E^{\text{opt}}$  zu Hilfe genommen, um aus den bekannten HOMO-Lagen (aus elektrochemischen Messungen) die entsprechenden Lagen des LUMOs zu bestimmen. Da bei Elektronentransportmaterialien die Reduktionspotenziale hoch liegen, lassen sie sich, wie in dem Falle der Benzimidazole, gut aus elektrochemischen Messungen bestimmen. Somit können die HOMO-LUMO-Abstände aus elektrochemischen und optischen Messungen miteinander verglichen und einander gegenübergestellt werden.

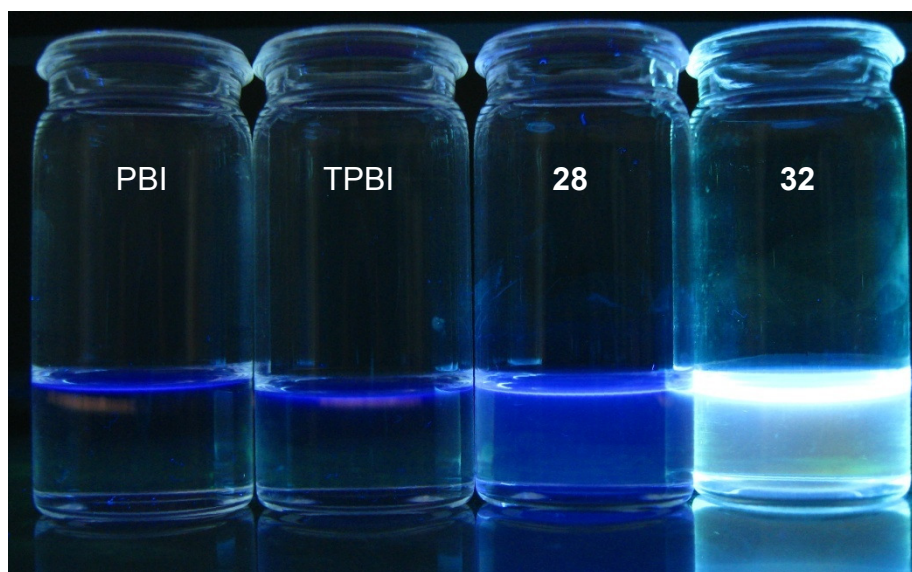
In Abbildung 32 sind die HOMO-LUMO-Abstände  $\Delta E^{\text{el}}$  und  $\Delta E^{\text{opt}}$  entsprechend den Daten aus Tabelle 2 gegeneinander aufgetragen. Führt man eine lineare Regressionsanalyse dieser Daten durch, so erhält man eine Gerade mit einem Determinationskoeffizienten von  $R^2 = 0.86$ . Es zeigt sich, dass beide Messmethoden gut miteinander in Korrelation gebracht werden können, wobei es gerechtfertigt erscheint, die LUMO-Lagen der Materialien alleine durch die DPV-Messungen zu bestimmen.



**Abbildung 32:** Vergleich der HOMO-LUMO-Abstände aus elektrochemischen (DPV) und optischen Messungen (Absorptionsspektren, Lösungen in Chloroform).

Wie die Photolumineszenzspektren entsprechend Abbildung 29 illustrieren, zeigen alle Benzimidazol-Derivate eine violette bis blaue Emission. Theoretisch lassen sich diese Materialien auch als Singulett-Emitter einsetzen, was innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht wurde. In Abbildung 33 sind verschiedene Materialien als Lösungen in Chloroform unter der Einwirkung von UV-Licht dargestellt. Deutlich wird hier zum Einen die bathochrome Verschiebung der Emission in der Reihenfolge PBI, TPBI, **28** und **32**

und zum Anderen die scheinbare Zunahme der Helligkeit dieser Emission bei gleich konzentrierten Lösungen. Letzteres lässt sich dadurch erklären, dass durch die bathochrome Verschiebung die Emission aus dem ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich rückt, womit die Emission mit einer größeren Empfindlichkeit wahrgenommen wird und intensiver erscheint. Aus den Lumineszenzspektren der Verbindungen lassen sich auch die entsprechenden *Commission Internationale de l'Éclairage* 1931 (CIE) Koordinaten bestimmen, die im tiefblauen Bereich von (0.18, 0.02) für PBI und (0.13, 0.10) für **28** liegen.



**Abbildung 33:** Fotos der Verbindungen PBI, **28** und **32** im Vergleich zu TPBI als Lösungen in Chloroform unter UV-Bestrahlung.

Bei TPBI wurde für die HOMO-Energie mittels DPV-Messungen ein Wert von  $-6.00$  eV und eine LUMO-Lage von  $-2.31$  eV bestimmt. Unter Berücksichtigung eines optischen HOMO-LUMO-Abstands von  $3.66$  eV ergeben sich ebenso  $-2.31$  eV für die LUMO-Energie. Die in der Literatur für TPBI angegebenen HOMO-Energien von  $-6.2$  eV bis  $-6.7$  eV und LUMO-Energien zwischen  $-2.7$  eV und  $-2.9$  eV konnten damit nicht bestätigt werden.<sup>[104–108]</sup> Allerdings sind bei diesen Literaturstellen keine Angaben darüber gemacht, wie diese Werte bestimmt wurden oder welche weiteren Quellen hinzu gezogen wurden. Tatsächlich können nach Wahl unterschiedlicher analytischer Methoden zur Bestimmung der energetischen Lagen der Grenzorbitale verschiedene Werte erhalten werden. Jedoch zeigten Messungen von anderen OLED-Materialien mit der DPV-Methode unter analogen Bedingungen gute Korrelationen zu Werten, wie sie in der Literatur beispielsweise kürzlich durch DJUROVICH et al.<sup>[109]</sup> publiziert wurden.



## 4.4 Polymere

Die Monomere **10**, **11**, **25** und **28** wurden in einer freien radikalischen Polymerisation mit Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) polymerisiert, um die Polymere **P1–P4** zu erhalten (Abbildung 34).<sup>1</sup> Die Ergebnisse der GPC- und DSC-Messungen dieser Substanzen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

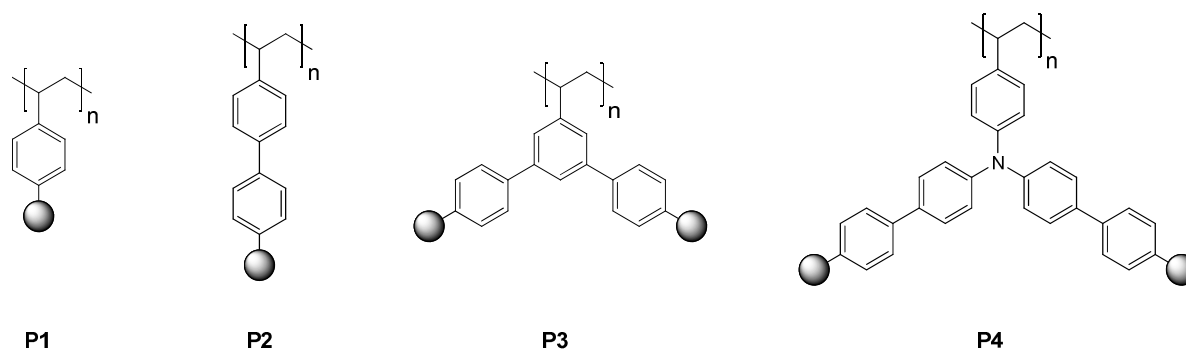


Abbildung 34: Strukturen der Polymere **P1–P4**.

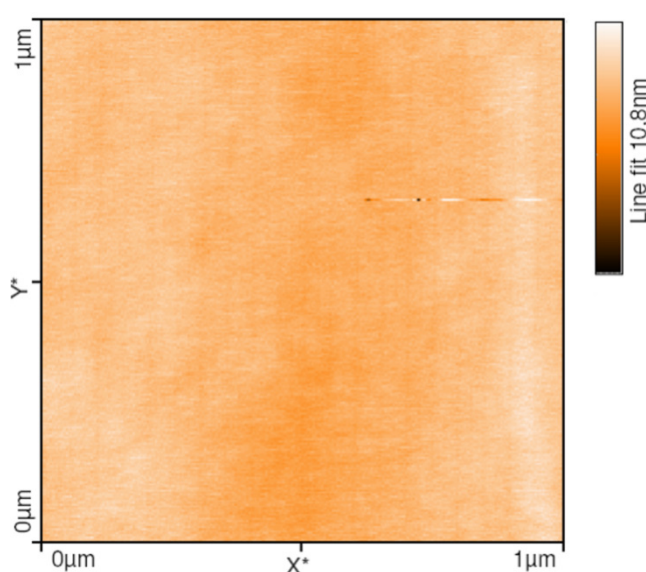
Während die Glasübergangstemperatur von **P1** 183 °C beträgt, zeigen die Polymere der größeren monomeren Strukturen noch höhere Werte. **P2** besitzt eine Glasübergangstemperatur von 209 °C, **P3** zeigt einen Wert von 226 °C und **P4** von 223 °C. Die Zunahme der Glasübergangstemperaturen in der Richtung **P1**→**P3/P4** ist vermutlich auf den zunehmenden Platzbedarf der Substituenten zurückzuführen, die zu einer erhöhten Starrheit der Polymerkette führt.<sup>[110]</sup> Die Molekulargewichte  $M_n$  liegen in einem Bereich von 15700 g mol<sup>-1</sup> für **P4** bis 51100 g mol<sup>-1</sup> für **P3**. Die Polydispersitäten, 1.83 für **P1** und 2.24 für **P4**, liegen in einem Bereich, der für eine freie radikalische Polymerisation erwartet werden kann.<sup>[111]</sup> **P2** (2.70) und **P3** (3.19) weisen höhere Polydispersitäten auf. Zusammen mit den höheren Molekulargewichten und den erhaltenen Ausbeuten beruht die hohe Polydispersität von **P3** wahrscheinlich auf dem TROMMSDORFF-Effekt.<sup>[111]</sup> Desweiteren wurde bei **P3** eine bimodale Verteilung gefunden. Die Polymere zeigen gute Löslichkeiten in Tetrahydrofuran und chlorierten Lösemitteln wie *o*-Dichlorbenzol und bilden stabile Filme.

<sup>1</sup> Die Synthesen und Charakterisierungen der Polymere **P1–P4** (GPC-, CV- und DSC-Messungen, AFM-Aufnahmen sowie UV- und PL-Spektren im Feststoff) wurden am Fraunhofer IAP (Potsdam) durchgeführt. Weitere Angaben über verwendete analytische Methoden wurden in der Lit.<sup>[85]</sup> publiziert.

**Tabelle 4:** Eigenschaften der Polymere P1–P4 (Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  bestimmt aus GPC-Messungen, Polydispersitätsindex  $PDI = M_w/M_n$ ;  $T_g$  bestimmt aus DSC-Messungen; optischer HOMO-LUMO-Abstand  $\Delta E^{opt}$  bestimmt aus Absorptionsspektren in  $10^{-5}$  M Lösungen in Chloroform; Energien der Emissionsmaxima  $E^{em}$  bestimmt aus Lösungen in Chloroform mit einer Anregungswellenlänge  $\lambda^{ex} = 300$  nm).

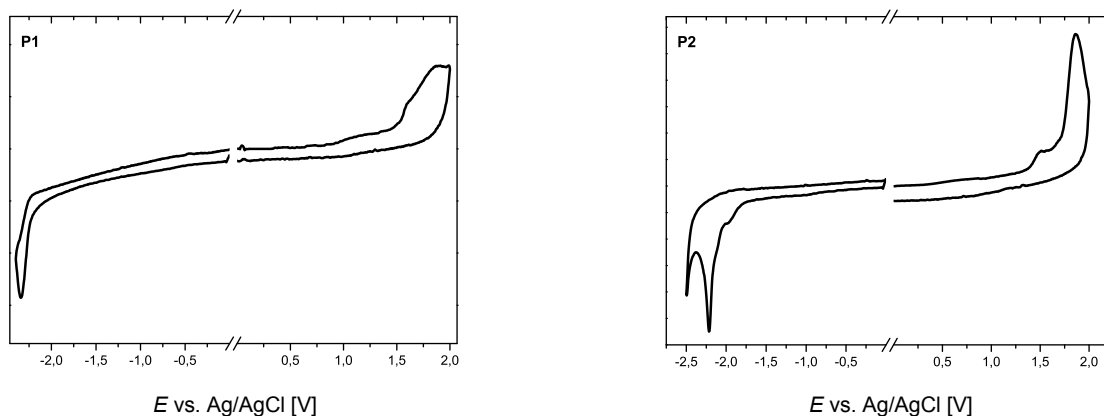
	P1	P2	P3	P4
$M_n [10^3 \text{ g mol}^{-1}]$	21.6	26.3	51.1	15.7
$M_w [10^3 \text{ g mol}^{-1}]$	39.5	71.1	163.0	53.1
PDI	1.83	2.70	3.19	2.24
$T_g [^\circ\text{C}]$	183	209	226	223
$\Delta E^{opt} [\text{eV}]$	3.70	3.49	3.46	2.93
$E^{em} [\text{eV}]$	3.38	3.12	3.00	2.73

Abbildung 35 repräsentiert in exemplarischer Weise die Oberfläche eines Polymerfilms von **P1**, das auf eine Schicht von PEDOT:PSS aufgeschleudert wurde. Das Bild zeigt eine AFM-(Rasterkraftmikroskop-)Messung. Die Oberfläche ist sehr homogen mit einer Oberflächenrauheit von 0.67 nm im quadratischen Mittel (*root mean square*, rms). Die Homogenität von aufgeschleuderten Polymerfilmen der anderen Polymere ist von vergleichbarer Qualität.

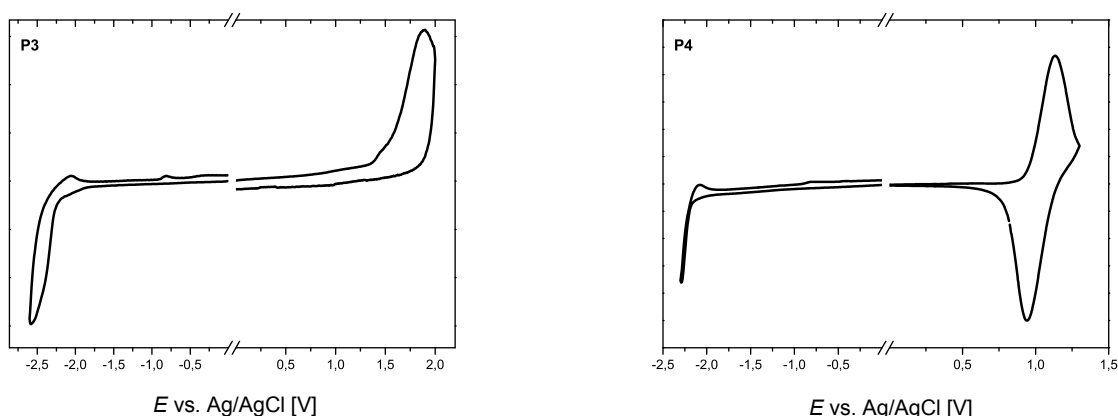


**Abbildung 35:** AFM-Aufnahme ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) eines aufgeschleuderten Films des Polymers **P1** (100 nm) auf einer Schicht von PEDOT:PSS (80 nm).

Das elektrochemische Verhalten der Polymere wurde mittels CV-Messungen an Dünnschichten auf einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode untersucht. Die Polymere **P1–P3** zeigen irreversible Reduktions- und Oxidationswellen (Abbildung 36), die von einer Zersetzung des Grundelektrolyten begleitet sind und sich deshalb nicht eindeutig interpretieren lassen.



**Abbildung 36a:** Cyclovoltammetrische Messungen der Polymere **P1/P2** als Film.



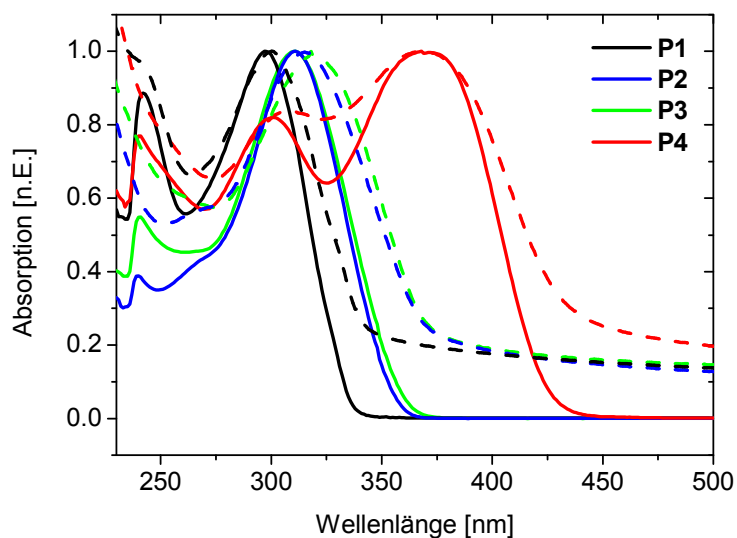
**Abbildung 36b:** Cyclovoltammetrische Messungen der Polymere **P3/P4** als Film.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der vier Polymere wurden als Chloroform-Lösung (siehe Abbildung 37 und Abbildung 38) und als Dünnschichten vermessen. Die Spektren, die im Festkörper gemessen wurden, sind im Vergleich zu den Lösungsspektren bathochrom verschoben. Dieses Verhalten kann als Indikator für elektronische Interaktionen zwischen den Benzimidazol-Einheiten im Festkörper angesehen werden.

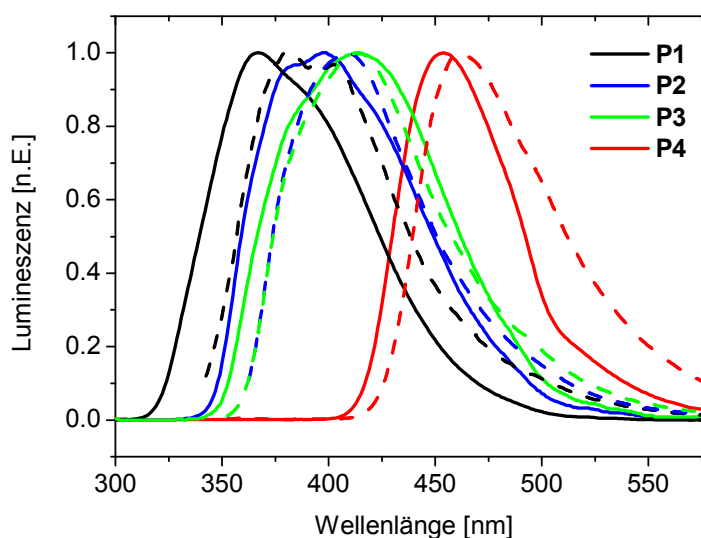
Die optischen HOMO-LUMO-Abstände (Tabelle 4) der Polymere **P1** (3.70 eV) und **P2** (3.49 eV) in Lösung sind größer als die der entsprechenden Monomere **10** (3.52 eV) und **11** (3.37 eV). Das lässt sich eindeutig auf die Verkürzung der Konjugationslänge nach der Polymerisation zurückführen. Dagegen sind die entsprechenden Werte der Referenz-

verbindungen PBI (3.77 eV) und **15** (3.54 eV) in der gleichen Größenordnung, die bei **P1** bzw. **P2** gefunden wurden. Es lässt sich daher annehmen, dass auch die Oxidations- und Reduktionspotenziale von **P1** und **P2** in demselben Bereich wie die Referenzverbindungen liegen.

Nach der Polymerisation des verzweigten Monomers **25** (3.48 eV), das in dem Polymer **P3** (3.46 eV) resultiert, bleibt der optische HOMO-LUMO-Abstand praktisch konstant. Dieser Befund lässt sich in diesem Fall durch die *meta*-Verknüpfung der Vinyl-Gruppe in Bezug auf die Benzimidazol-Einheiten erklären. Daher kann angenommen werden, dass das elektrochemische Verhalten von **P3** vergleichbar zu dem der Verbindung **25** ist. Im Fall von **P4**, dessen Redoxverhalten mittels CV-Messungen untersucht wurde, wurde eine reversible Oxidation mit einem Halbstufenpotenzial von 1.04 V gegen eine Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode gefunden, das einer HOMO-Lage von −5.40 eV entspricht.<sup>[101]</sup> Ergänzend wurde versucht, die HOMO-Energien der vier Polymere mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie zu untersuchen. Da mit dem benutzten Gerät (Riken Keiki AC-2) HOMO-Energien kleiner als −6.0 eV nicht zugänglich sind, konnten nur im Falle von **P4** eine HOMO-Energie mit −5.27 eV bestimmt werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Oxidationspotenzial, das aus der CV-Messung erhalten wurde.



**Abbildung 37:** Absorptionsspektren von **P1–P4** (durchgezogene Linien = gemessen als Lösungen in Chloroform, gestrichelte Linien = Messungen an Dünnschichten).



**Abbildung 38:** Photolumineszenz-Spektren von **P1–P4** (durchgezogene Linien = gemessen als Lösung in Chloroform, gestrichelte Linien = Messungen an Dünnschichten; Anregungswellenlänge jeweils  $\lambda^{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ ).

Das Absorptions-Spektrum von **P4** ist signifikant gegenüber den Polymeren **P1–P3** bathochrom verschoben (Abbildung 37). Die elektrochemischen und optischen Messungen an **P4** zeigen zusammengekommen einen starken Einfluss der Triarylamin-Einheit an dem HOMO. Deshalb kann die längstwellige Absorptionsbande im Fall von **P4** bei 368 nm als ein  $\pi \rightarrow \pi^*$  Ladungstransferübergang. Die LUMO-Energie von **P4** kann erhalten werden, wenn der optische HOMO-LUMO-Abstand (2.75 eV, Film) berücksichtigt wird, um Werte von –2.65 eV (Photoemissionsspektroskopie) bzw. –2.52 eV (CV) zu ergeben.

## 4.5 PLED-Bauteile

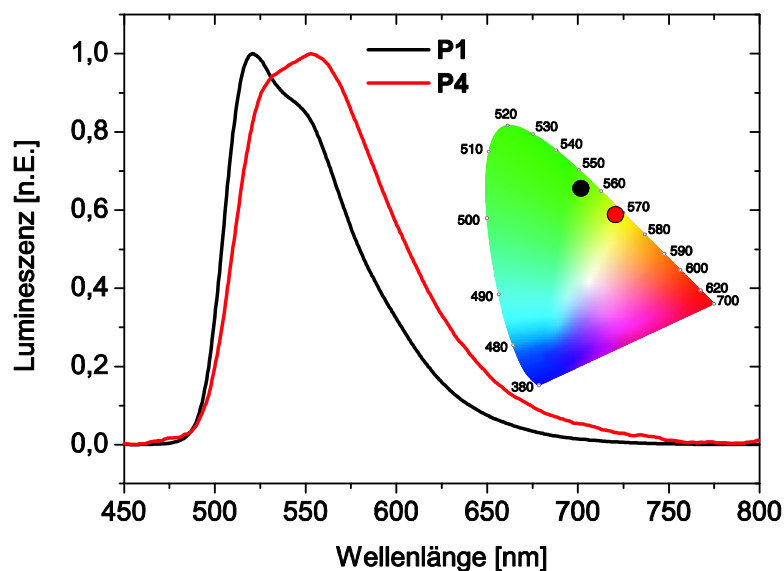
Die Anwendung der vorgestellten Polymere als Matrizen für phosphoreszierende polymere Leuchtdioden wurde in Einschicht-Bauteilen mit „TEG“ als einem grün phosphoreszierenden Dotanden mit 8%iger Dotierkonzentration und *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methylphenyl)benzidin (TTB) als Lochtransportmaterial untersucht (Abbildung 39).<sup>II</sup> Die Konzentration von TTB wurde für die Bauteile mit **P1–P3** zu 30 Gew.-% eingestellt. Bei dem Bauteil mit **P4** wurde kein TTB verwendet, um sowohl die Elektronen- als auch Lochtransport-Fähigkeiten dieses Polymers zu untersuchen.

<sup>II</sup> Die Prozessierung der Bauteile und deren Charakterisierung wurden vom Fraunhofer IAP (Potsdam) durchgeführt. Weitere Informationen über verwendete Methoden und Geräte finden sich in der Lit.<sup>[85]</sup>



**Abbildung 39:** PLED-Stapel mit einer einzigen Transport- und Emissionsschicht und Strukturen des Lochtransportmaterials TTB.

Die PLED-Bauteile (Abbildung 39) wurden auf einem mit ITO beschichteten Substrat prozessiert. Hierzu wurde zunächst eine Schicht von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) dotiert mit Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als Lochinjektionsschicht auf die Substrate abgeschieden. Die Emissionsschicht wurde aus einer Lösung des Polymers, des Emitters und TTB (für **P1–P3**) aufgeschleudert. Die Filme wurden anschließend während 10 min bei 110 °C getrocknet und eine CsF/Ca-Kathode durch Vakuumverdampfung aufgebracht, gefolgt von einer Silber-Schutzschicht. Die Schichtdicken  $d$  der aktiven Schicht wurden optimiert, um beste Effizienzen zu erzielen. Nur die Bauteile mit den jeweils besten Effizienzen sollen im Folgenden diskutiert werden.

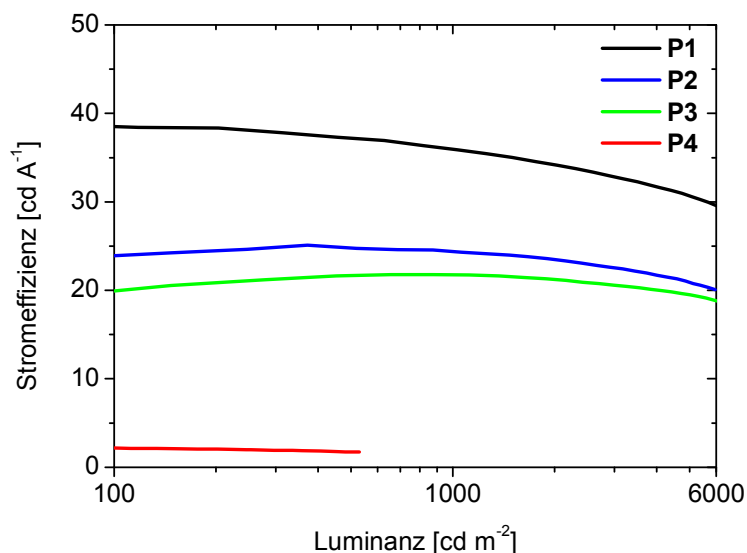


**Abbildung 40:** Elektrolumineszenz-Spektren der OLED-Bauteile mit den Polymeren **P1** und **P4** und CIE Farbdarstellung.

**Tabelle 5:** Bauteil- und EL-Eigenschaften der OLED-Bauteile mit **P1–P4** (Einsatzspannung  $U_{\text{turn-on}}$  bei einer minimalen Luminanz  $L$  von  $10 \text{ cd m}^{-2}$ ;  $d$  bezeichnet die Polymer-Schichtdicke; fwhm,  $\lambda_{\text{max}}$  und CIE-Koordinaten sind jeweils bei  $10 \text{ V}$  angegeben).

Polymer	$d$ [nm]	$U_{\text{turn-on}}$ [V]	Stromeffizienz [cd A <sup>-1</sup> ]		$L$ [cd m <sup>-2</sup> ] @ 10 V	fwhm [nm]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	CIE <sub>x,y</sub>
<div>@ 100 cd m<sup>-2</sup>      @1000 cd m<sup>-2</sup></div>								
<b>P1</b>	90	3.22	38.5	35.9	6740	75	520	0.31, 0.63
<b>P2</b>	110	2.97	23.9	24.4	6640	81	524	0.33, 0.62
<b>P3</b>	91	2.70	19.9	21.8	7440	81	522	0.33, 0.62
<b>P4</b>	124	3.74	2.2	–	530	96	553	0.42, 0.55

In Abbildung 40 sind die Elektrolumineszenz-(EL-)Spektren der Bauteile mit den Polymeren **P1** und **P4** und die zugehörigen CIE-Koordinaten von (0.31, 0.63) bzw. (0.42, 0.55) dargestellt. Da keine Emission beobachtet wird, die von den Matrix-Materialien herrührt, kann ein vollständiger Energie-Transfer von der Matrix auf den phosphoreszierenden Dotanden angenommen werden. Die EL-Spektren der Bauteile mit **P1–P3** sind untereinander sehr ähnlich und zeigen schmalbandige grüne Emissionen mit spektralen Halbwertsbreiten (*full width at half maximum*, fwhm) von 75 bis 81 nm und Emissionsmaxima zwischen 520 nm und 524 nm (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Bei dem Bauteil mit **P4** wurde eine verbreiterte Emission (96 nm spektrale Halbwertsbreite) beobachtet. Die Schulter in den Emissionsspektren bei den Bauteilen mit **P1–P3**, die um 550 nm liegt, ist in dem Fall von **P4** verhältnismäßig stark ausgebildet. Das führt dazu, dass das Emissionsmaximum in diesem Bauteil sich zu 553 nm verschiebt, wodurch sich die verbreiterte Emission erklären lässt. Ein genauer Grund für diesen Befund kann nicht gegeben werden, aber es ist anzunehmen, dass eine Exciplex-Emission dem Schwingungs-Satelliten der Emission überlagert ist. Die Bauteile zeigen relativ niedrige Eingangsspannungen (bei einer minimalen Luminanz von  $10 \text{ cd m}^{-2}$ ) im Bereich von 2.70 V für **P3** bis 3.74 V für **P4**, was auf eine ausgewogene Ladungsträgerinjektion hindeutet.



**Abbildung 41:** Stromeffizienz als Funktion der Luminanz für PLED-Bauteile mit den Polymeren **P1–P4**.

In Abbildung 41 ist die Stromeffizienz in Abhängigkeit von der Luminanz dargestellt. Während das Polymer **P1** in dem effizientesten Bauteil mit einer Stromeffizienz von  $38.5 \text{ cd A}^{-1}$  bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$  resultiert, zeigt das Bauteil mit dem ambipolaren Polymer **P4** eine



nur geringe Stromeffizienz ( $2.2 \text{ cd A}^{-1}$  bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$ ). Die Polymere **P2** und **P3** resultieren ebenso in effizienten Bauteilen mit Stromeffizienzen von  $23.9$  und  $19.9 \text{ cd A}^{-1}$  (beide bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$  bestimmt). Alle Bauteile weisen eine nur geringe Abnahme ihrer Stromeffizienzen („*roll-off*“) bei höheren Luminanzen auf, wodurch gezeigt wird, dass die Bauteile relativ unabhängig von der angelegten Spannung sind und dass sie eine stabile Ladungsträgerbalance mit einer vernachlässigbaren Triplett-Triplett-Auslöschung aufweisen.

Es ist anzunehmen, dass die geringen Effizienzen des Bauteils mit dem ambipolaren Polymer auf ein nicht ausgewogenes Verhältnis von Elektronen- und Lochtransporteinheiten zurückzuführen sind. Die von GE et al.<sup>[66,68]</sup> beschriebenen ambipolaren Materialien weisen ein Verhältnis von 3:1 auf, während im Fall von **P4** nur ein Verhältnis von 2:1 vorliegt, was möglicherweise zu gering sein kann. Ferner kann angenommen werden, dass die ungestörte Konjugation zwischen den Phenylbenzimidazol-Gruppen und der Triarylamin-Einheit ein Hauptgrund für die geringen Effizienzen sind.

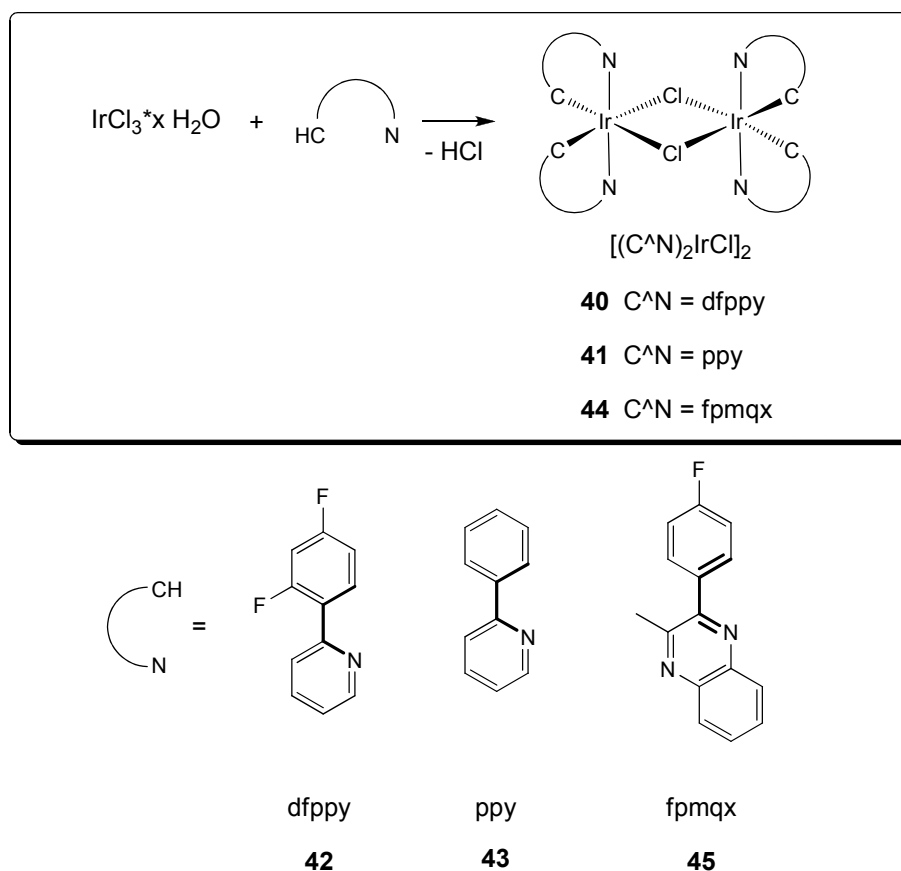


## 5 Funktionalisierte Emittermaterialien

### 5.1 Synthesen

#### 5.1.1 Farbgebende Liganden und Chloro-Dimer-Komplexe

Die verwendeten binuclearen  $\mu$ -Chloro-Komplexe wurden nach Standard-Methoden hergestellt. Zur Darstellung der literaturbekannten Komplexe  $[(dfppy)_2IrCl]_2$ <sup>[63]</sup> (**40**) und  $[(ppy)_2IrCl]_2$ <sup>[47,112]</sup> (**41**) wurde auf 2,4-Difluorphenyl-2-pyridin (dfppy, **42**)<sup>[113]</sup> und das kommerziell erhältliche 2-Phenylpyridin (ppy, **43**) zurück gegriffen. Erhitzen der Liganden mit Iridiumtrichlorid in einem 2-Ethoxyethanol/Wasser-Gemisch 3:1, fallen nach einiger Zeit die entsprechenden Komplexe aus, die anschließend filtriert und gewaschen wurden. Das Dimer **40** wurde quantitativ erhalten, die Umsetzung zu **41** gab das Produkt in 69 % Ausbeute. Das Chloro-Dimer  $[(fpmqx)_2IrCl]_2$  (**44**)<sup>III</sup> resultiert aus der Komplexbildung von 2-(4-Fluorphenyl)-3-methylchinoxalin (fpmqx, **45**).<sup>[114–116]</sup>



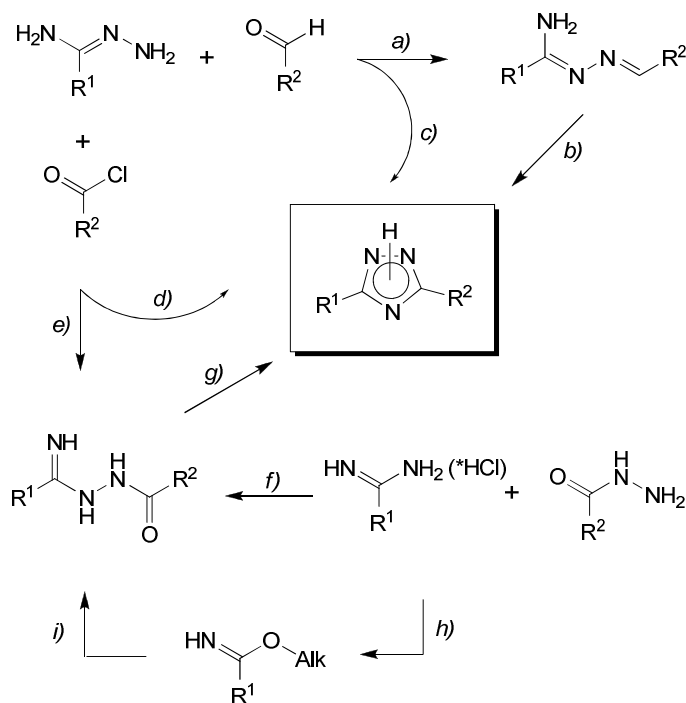
**Schema 11:** Darstellung der chloroverbrückten Dimere aus den Liganden und Iridiumtrichlorid.

<sup>III</sup> Der Komplex  $[(fpmqx)_2IrCl]_2$  (**44**) wurde freundlicherweise von Dr. S. Ammermann zur Verfügung gestellt.

Aufgrund des hohen Molekulargewichts der zweikernigen Iridium-Komplexe, erweist sich in den meisten Fällen eine vollständige Charakterisierung als schwierig. Als Hauptgrund ist hierfür die schlechte Löslichkeit zu nennen, die eine weitere Reinigung und die Aufnahme von NMR-Spektren stark erschwert. Wie in der Literatur üblich, wurden die Komplexe weiter so umgesetzt, wie sie erhalten wurden. Ihre weitere Umsetzung bestätigt in allen hier vorgestellten Komplexen das Vorliegen der zweikernigen Vorstufen. Die farbgebenden Liganden koordinieren am Iridium dabei so, dass die Pyridyl-Stickstoffatome sich *trans*-ständig anordnen.<sup>[112]</sup>

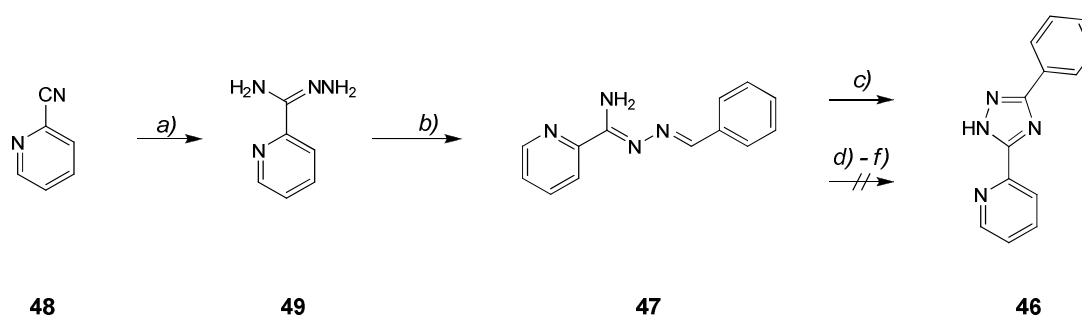
### 5.1.2 Darstellung von 1,2,4-Triazolen

Die Synthese von unsymmetrisch 3,5-disubstituierten 1,2,4-Triazolen kann in unterschiedlichen Methoden erfolgen. In Schema 12 sind verschiedene Synthesewege, mit denen diese Heterocyclen aufgebaut werden können, dargestellt. Die einzelnen Wege sollen am Beispiel des phenylsubstituierten Triazolyipyridins **46** diskutiert werden.



**Schema 12:** Wichtigste in der Literatur beschriebene Synthesewege zur Darstellung von unsymmetrisch 2,5-disubstituierten 1,2,4-Triazolen.

Im Folgenden sollen verschiedene Darstellungsmöglichkeiten am Beispiel des Triazolylpyridin-Liganden **46** diskutiert werden. Das Triazolylpyridin **46** kann aus dem Hydrazonamid **47** entsprechend den Synthesewegen *a*) und *b*) (Schema 12) nach CASE in 47 % Ausbeute erhalten werden, wenn es bei Temperaturen um 210 °C in Anwesenheit von Palladium auf Aktivkohle in einer Dekalin-Suspension gerührt wird (Schema 13).<sup>[117,118]</sup> Ausgehend von 2-Cyanopyridin (**48**) konnte das Hydrazonamid **49** nach Umsetzung mit Hydrazinhydrat entsprechend Lit.<sup>[119]</sup> in 71 % Ausbeute (Lit.<sup>[119]</sup> 57 %) erhalten werden. Die Kondensation mit Benzaldehyd (**50**) ergibt das Hydrazonamid **47** in 98 % Ausbeute. Die Gesamtausbeute bei dieser Reaktionsführung zur Bildung von **46** über drei Stufen beträgt damit 33 %.

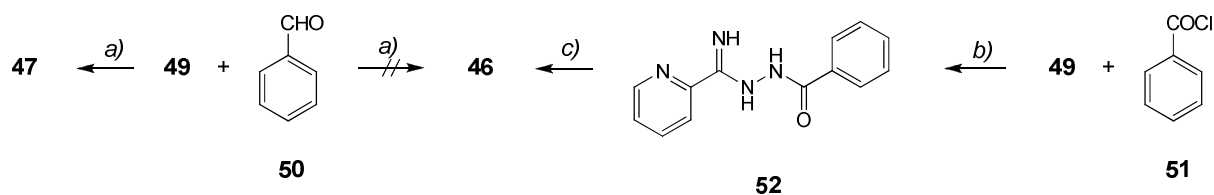


**Schema 13:** Versuche der Cyclisierung und Oxidation von **47** unter verschiedenen Bedingungen (*a*)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , EtOH, 16 h, Raumtemp., 71 % **49**. *b*) PhCHO (**50**), 98 % **47**. *c*) Pd/C, Dekalin, Siedehitze, 47 % **46**.<sup>[117]</sup> *d*) Pd/C, Toluol, 4 d, Siedehitze. *e*) DDQ, Toluol, 18 h, Siedehitze. *f*) Schwefel, Toluol, 4 d, Siedehitze).

Wie AMMERMAN zeigen konnte, treten bei der Oxidation von halogenierten Hydrazonamiden zu Triazolylpyridinen Probleme auf, die sich auf eine teilweise Dehalogenierung zurückführen lassen.<sup>[114]</sup> In Voruntersuchungen zeigte sich, dass Triazole mit Alkylsubstituenten eine erhöhte Löslichkeit in dem Lösemittel Dekalin aufweisen, was die Isolierung der Produkte stark erschweren kann. Deshalb wurden weitere Versuche unternommen, das Dekalin durch ein anderes Lösemittel zu ersetzen. Dadurch, dass nach Substitution des Lösemittels Dekalin (Siedepunkt des Isomerengemisches ca. 190 °C) durch Toluol (Siedepunkt 111 °C) keine Umsetzung beobachtet werden konnte, kann angenommen werden, dass die hohen Reaktionstemperaturen bei der Verwendung von Pd/C notwendig sind. Auch mit anderen bekannten Oxidationsmitteln wie DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon) und Schwefel konnte keine Umsetzung beobachtet werden (Schema 13).

Entsprechend einer Synthesevorschrift in einem Patent<sup>[120]</sup> können Hydrazonamide in situ zu Triazolen umgesetzt werden, wenn sie in Anwesenheit von Natriumhydrogensulfit in

siedendem *N,N*-Dimethylformamid zur Reaktion gebracht werden. Diese Synthesemethode ist im Schema 12, Weg *c*), dargestellt. Bei dem Versuch, diese Vorschrift auf das Triazolyipyridin **46** anzuwenden, wurde jedoch als einziges Produkt das Hydrazonamid **47** in 87 % Ausbeute isoliert (Schema 14). Die Bildung der gewünschten Verbindung **46** wurde dagegen nicht beobachtet. Versuche, substituierte Triazolyipyridine über diesen Syntheseweg herzustellen, wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

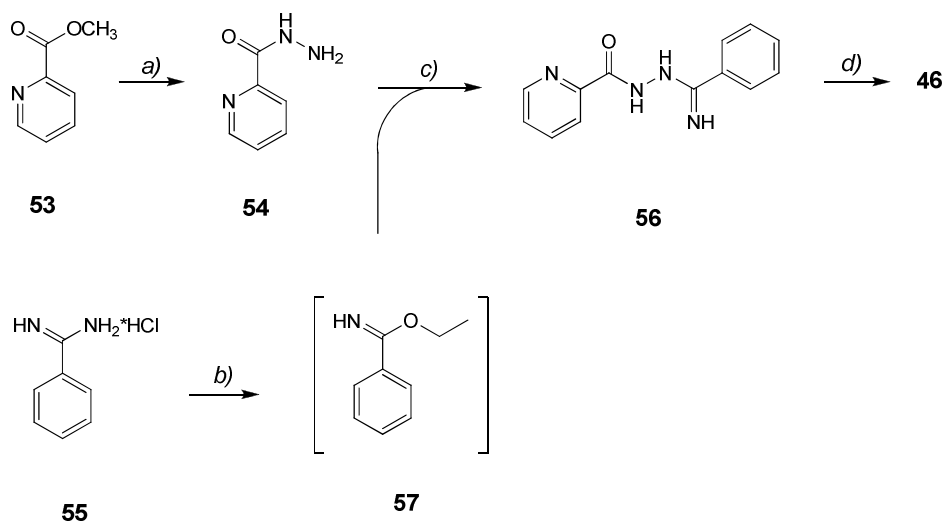


**Schema 14:** Alternativen zur Darstellung des Triazolyipyridins **46** (a)  $\text{NaHSO}_3$ , DMF, 185 °C, 2 h, 0 % **46**, 87 % **47**. b)  $\text{NEt}_3$ , THF, 0° C, 10 min. c) Erhitzen zur Schmelze, 10 min., 47 % (2 Stufen) **46**).

Die Kondensation des Hydrazonamids **49** mit dem Säurechlorid **51** (Schema 14) entspricht den Synthesewegen *d*) und *e*) in Schema 12.<sup>[121,122]</sup> Hierbei liegen die Kohlenstoffatome der Ausgangsverbindungen bereits in der richtigen Oxidationsstufe vor. Bei der Umsetzung wurde das intermediär gebildete Hydrazid **52** zwar isoliert, jedoch nicht weiter aufgereinigt und anschließend durch Erhitzen bis zur Schmelze in das Triazolyipyridin **46** umgewandelt. Die Gesamtausbeute bei dieser Reaktionsführung lag bei 33 % über drei Synthesestufen.

Ebenso wurde versucht, entsprechend der Synthesewege *f*) bis *i*) (Schema 12) **46** herzustellen.<sup>[123–125]</sup> Ausgehend von dem Methylester **53**, der mit Hilfe von Hydrazinhydrat in 94 % Ausbeute in das Hydrazid **54** umgewandelt wurde, konnte nach Reaktion mit Benzamidinhydrochlorid (**55**) das Hydrazid **56** erhalten werden (Schema 15). Thermisch kann **56** wie auch das Hydrazid **52** in **46** umgewandelt werden. Als Intermediat wird Ethylbenzimidat (**57**) gebildet, wenn das Hydrochlorid **55** mit Natriumethanolat umgesetzt wird. Bei dieser Reaktionsführung wird das Produkt somit in einer Gesamtausbeute von 27 % über drei Synthesestufen erhalten.

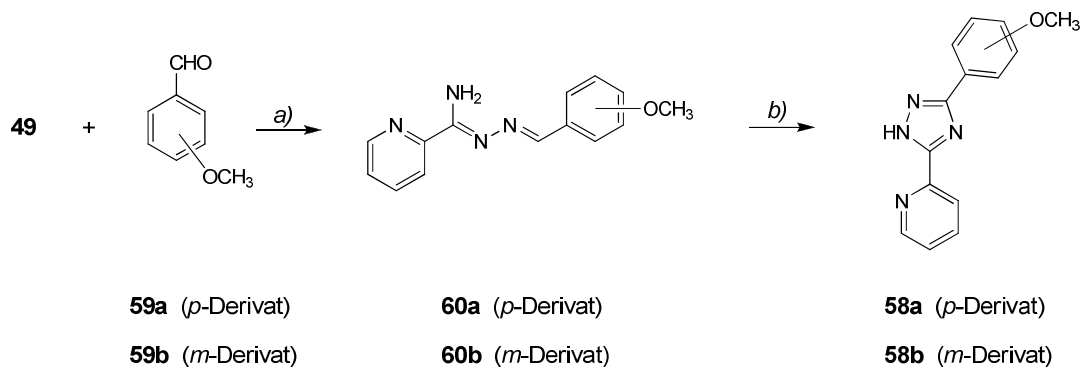
Der Vergleich der unterschiedlichen Syntheserouten zur Darstellung von **46** zeigt, dass sie alle in einer ähnlichen Gesamtausbeute von 27–33 % resultieren. Keine dieser Methoden genießt demnach eine besondere Präferenz. Die in dieser Arbeit beschriebenen 1,2,4-Triazole wurden deshalb über diejenigen Synthesewege hergestellt, bei denen die Ausgangsverbindungen kommerziell erhältlich waren oder synthetisch leichter zugänglich erschienen.



**Schema 15:** Alternativen zur Darstellung des Triazolylpyridins **46** (a)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , EtOH, 18 h, Raumtemp., 94 % **54**. b) NaOEt, EtOH, 1 h, Raumtemp. c) **57**, 22 h, Raumtemp. d) Schmelzen, 29 % (2 Stufen) **46**).

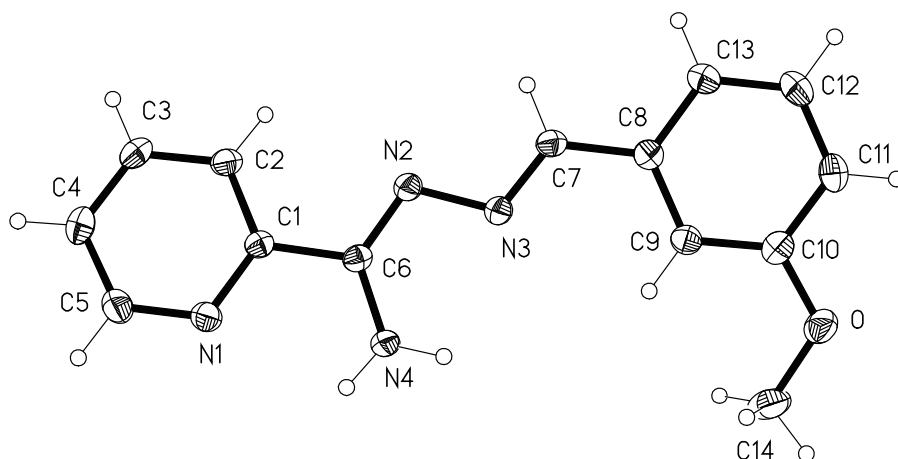
### 5.1.3 Methoxysubstituierte Sättigungsliganden

Die am Phenylring methoxysubstituierten Triazolylpyridine **58a** und **58b** wurden über die Methode nach CASE<sup>[117,117]</sup> synthetisiert. Hierzu wurde das Hydrazonamid **49** mit den Aldehyden **59a** und **59b** jeweils in Ethanol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach einem Tag Reaktionszeit konnten die aus dem Reaktionsgemisch ausgefallenen intensiv gelb gefärbten Picolinhydrazonamide **60a** und **60b** filtriert und ohne weiteren Reinigungsschritt in Ausbeuten von 82 % bzw. 70 % erhalten werden (Schema 16). Besonders charakteristische Signale in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) von **59a** und **59b** geben die benzyllischen Protonen. Sie erscheinen jeweils als Singulett um  $\delta = 8.5$  ppm, die Amin-Protonen dagegen als breites Singulett um  $\delta = 6.5$  ppm.

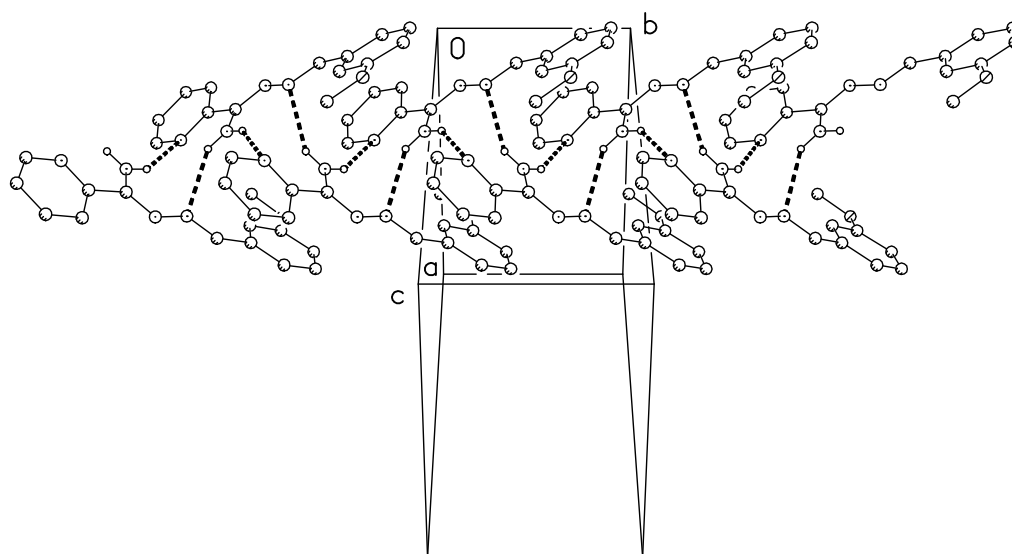


**Schema 16:** Synthese der Methoxy-substituierten Phenyltriazolylpyridin-Liganden (a) EtOH, 1 d, Raumtemp., 82 % **60a**, 70 % **60b**. b) Pd/C, Decalin, Siedehitze, 3 h, 40 % **58a**, 19 % **58b**).

Von der Verbindung **60b** konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Die Struktur von **60b** im Kristall (Abbildung 42) ist nahezu planar. Die beiden aromatischen Ringe sind um einen Diederwinkel von  $18.8^\circ$  gegeneinander verkippt. Das Packungsbild von **60b** (Abbildung 43) wird durch eine C-H $\cdots$ O und zwei N-H $\cdots$ N Wasserstoff-Brückenbindungen bestimmt, durch die das Molekül in welligen Bändern parallel zu *b* angeordnet vorliegt.



**Abbildung 42:** Ellipsoiddarstellung (50 %) von (2*Z*,*N'**E*)-*N'*-(3-Methoxybenzyliden)picolinhydrazonamid (**60b**) im Kristall.



**Abbildung 43:** Packungsdiagramm von **60b** senkrecht zur *bc*-Ebene (Wasserstoff-Brückenbindungen N-H $\cdots$ N und C-H $\cdots$ O sind durch gestrichelte Linien dargestellt).

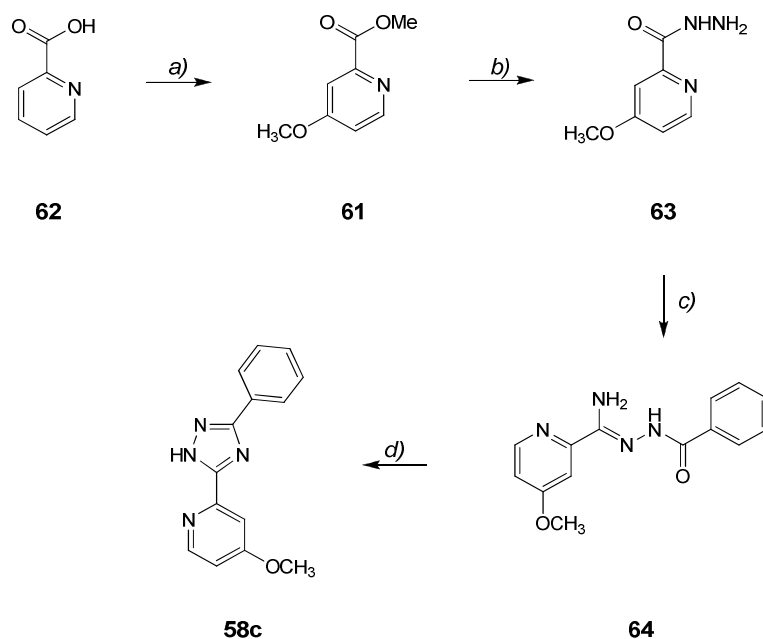


Die oxidative Cyclisierung der Picolinhydrazonamide **58a** und **58b** wurde nach CASE<sup>[117,117]</sup> mit Palladium auf Aktivkohle als Katalystor in Dekalin durchgeführt. Da die Produkte nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen auf der Aktivkohle adsorbiert sind, wurden die besten Ausbeuten erhalten, wenn ein erhöhtes Verhältnis der Aktivkohle zum Lösemittel eingesetzt wurde. Nach Abkühlen wurden die Reaktionsmischungen filtriert und die Filterkuchen anschließend mit Ethanol heiß extrahiert. Die Produkte wurden nach anschließender Umkristallisation in 40 % (**58a**) und 19 % (**58b**) Ausbeute erhalten. Die mäßigen Ausbeuten lassen sich darauf zurückführen, dass ein Teil der Produkte in Dekalin gelöst waren und sich nicht isolieren ließ.

Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen **60a/b** sind die Triazolyipyridine nicht farbig. Nach der Cyclisierung erstreckt sich der Chromophor nicht mehr über das gesamte Molekül; die Pyridinyl- und Phenylringe sind lediglich kreuzkonjugiert. Die längstwellige Absorptionsbande von **60b** in Chloroform-Lösung bei 337 nm, während diese im Fall des Triazols **58b** bei 283 nm.

Die EI-Massenspektren der Verbindungen **58a/b** zeigen Molpeaks bei  $m/z = 252$ , die somit um 2 u kleiner sind als die der Edukte, wodurch die Hydrogenierung bestätigt wird. Die bei den Ausgangsverbindungen gefundenen typischen benzyllischen NMR-Signale fehlen, was dafür spricht, dass an diesem Kohlenstoff-Atom die Cyclisierungen erfolgt sind. Das Proton am Triazol-Ring erscheint in den <sup>1</sup>H NMR-Spektren stark entschirmt als sehr breites Signal ( $\delta = 12.5$  ppm für **58a**,  $\delta = 14.0$  ppm für **58b** in CDCl<sub>3</sub>). Da sich dieses Proton auch als Gegenion zu dem anionischen aromatischen Triazol-Ring beschreiben lässt, kann die Tieffeldverschiebung als zusätzlicher Strukturbeweis angesehen werden.

4-Methoxy-substituierte Picolinsäure-Derivate sind schwer zugänglich. Entsprechend einer Vorschrift nach SUNDBERG und JIANG<sup>[126,127]</sup> wird 4-Methoxypicolinsäuremethylester (**61**) durch Erhitzen von Picolinsäure (**62**) in siedendem Thionylchlorid und Abfangen der Intermediate mit Methanol erhalten (Schema 17). Trotz zahlreicher Versuche ließ sich die Ausbeute an **61** lediglich auf 12 % steigern (Lit.<sup>[126]</sup> 73 %). Die Reaktion lieferte viele Nebenprodukte, wodurch die Isolierung von **61** durch Säulenchromatographie stark erschwert wurde. Methylpicolinat (**53**), dessen Bildung auf einer nicht vollständigen Chlorierung beruht, wurde in variierenden Ausbeuten als Hauptprodukt erhalten. Die spektroskopischen Daten von **53** stimmten mit denen in Lit.<sup>[128]</sup> überein.



**Schema 17:** Synthese des methoxysubstituierten Triazolypyridin-Liganden **58c** (a) 1. NaBr, SOCl<sub>2</sub>, 13 h, Siedehitze; 2. MeOH, 36 h, Siedehitze, 12 % **61**. b) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, MeOH, 6 h, Siedehitze, 84 % **63**. c) 1. NaOEt, EtOH, 1 h, Raumtemp.; 2. **55**, EtOH, 1 d. d) Erhitzen zur Schmelze, 9 % (2 Stufen) **58c**).

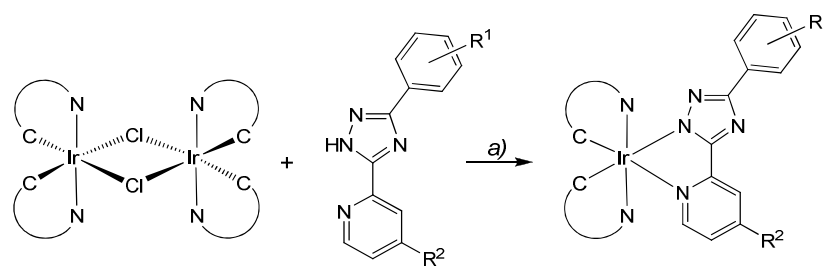
Aus dem Methoxyester **61** konnte durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat das Hydrazid **63** in 84 % Ausbeute (Lit.<sup>[126]</sup> 93 %) erhalten werden (Schema 17). Das Triazolypyridin **58c** wurde analog der Synthese in Schema 15 durchgeführt. Zunächst wurden das Hydrazid **63** und das Hydrochlorid **55** umgesetzt, um **64** zu ergeben, das sich thermisch unter Wasserabspaltung in **58c** umwandelt (Schema 17). Die Ausbeute bei dieser Reaktion lag bei lediglich 9 % über beide Stufen und ließ sich beispielsweise durch längere Reaktionszeiten nicht steigern.

Das Zwischenprodukt **64** wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und anschließend gleich weiter umgesetzt. In den <sup>1</sup>H NMR-Spektren (d<sub>6</sub>-DMSO) erscheint das amidische Proton tieffeldverschoben als breites Singulett bei  $\delta = 9.97$  ppm. Die Protonen des primären Amins ergeben bei  $\delta = 6.82$  ppm ein breites Singulett, das integral zwei Protonen entspricht. Nach erfolgter Cyclisierung wird im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (d<sub>6</sub>-DMSO) der Verbindung **58c** nur ein sehr breites Singulett bei  $\delta = 5.18$  ppm gefunden, das dem Proton am Triazolring zuzuordnen ist.

#### 5.1.4 Iridium-Komplexe mit methoxysubstituierten Sättigungsliganden

Die methoxysubstituierten Triazolypyridin-Liganden **58a–c** sowie das unsubstituierte Derivat **46** wurden mit den Chloro-Dimer-Komplexen **40** und **41** umgesetzt (Schema 18). Durch die

Wahl von milden Reaktionsbedingungen nach COPPO et al.<sup>[63]</sup> konnte ein ungewollter Ligandenaustausch vermieden werden.<sup>[129,130]</sup> Die heteroleptischen Komplexe **66a–c** und **68a–c** wurden in Ausbeuten zwischen 31–96 % erhalten.



	$[(C^N)_2IrCl]_2 =$ <b>40</b> (dfppy)	<b>41</b> (ppy)
$R^1, R^2 = H$	<b>65</b>	<b>67</b>
$R^1 = p\text{-OCH}_3, R^2 = H$	<b>66a</b> (68 %)	<b>68a</b> (96 %)
$R^1 = m\text{-OCH}_3, R^2 = H$	<b>66b</b> (56 %)	<b>68b</b> (72 %)
$R^1 = H, R^2 = OCH_3$	<b>66c</b> (53 %)	<b>68c</b> (31 %)

**Schema 18:** Synthese der methoxysubstituierten Triazolyipyridin-Komplexe **66a–c** und **68a–c** (a) **58a–c**,  $CH_2Cl_2/EtOH$ , 1 d, Raumtemp.).

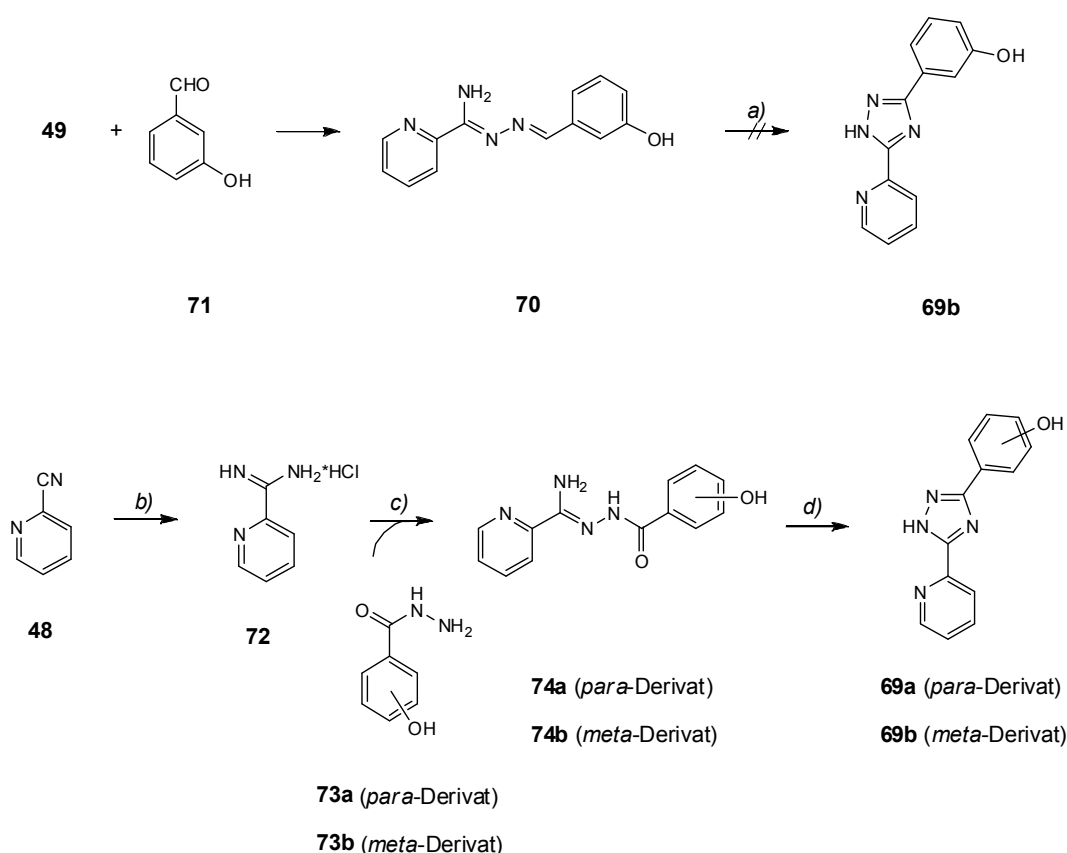
Da von den Komplexen keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstrukturbestimmung erhalten werden konnten, kann nicht angegeben werden, als welches Isomer die Verbindungen vorliegen. Man kann jedoch davon ausgehen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Rühren bei Raumtemperatur) keine Umordnungen der farbgebenden Liganden am Iridium-Zentrum erfolgen, sodass alle Komplexe in einer meridionalen Anordnung vorliegen sollten, wie es auch für andere Systeme beschrieben ist.<sup>[114]</sup> Die Verbindungen **65** und **67** wurden gemäß einer Literaturvorschrift erhalten.<sup>[63]</sup> Die übrigen Komplexe konnten vollständig durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden (siehe Kapitel 5.2).

### 5.1.5 Polymerisierungsfähige Iridium-Komplexe

Zur Darstellung von Triazolyipyridin-Liganden mit polymerisierungsfähigen Einheiten, die über einen Alkoxy-Spacer angebunden sind, sollten zunächst die hydroxyfunktionalisierten

Triazolyipyridine **69a/b** synthetisiert werden (Schema 19). Eine anschließende Veretherung sollte die polymerisationsfähigen Liganden ergeben, die sich mit den Chlorodimeren zu den funktionalisierten Komplexen umsetzen lassen. Im Gegensatz zu der Verbindung **69b** ist das *para*-Derivat **69a** literaturbekannt<sup>[131]</sup>.<sup>IV</sup>

Bei dem Versuch, **69b** über die Methode nach CASE<sup>[117,118]</sup> herzustellen, kann zwar das Hydrazonamid **70**<sup>V</sup> als Kondensationsprodukt aus Hydrazonamid **49** und dem phenolischen Benzaldehyd **71** erhalten werden, die Cyclisierung zu **69b** konnte jedoch trotz mehrfacher Versuche nicht beobachtet werden.<sup>[132]</sup> Es wurde größtenteils das Edukt zurückerhalten, teilweise wurden auch unlösliche, vermutlich polymere Verbindungen gebildet.



**Schema 19:** Darstellung der Hydroxy-Triazolyipyridine **69a/b** (a) Pd/C (10 %), Dekalin, 2 h, 210 °C, 0 % **69b**. b) 1. NaOMe, MeOH, 18 h, Raumtemp.; 2. NH<sub>4</sub>Cl, 4 h, Siedehitze, 88 % **72**. c) 1. NaOMe, EtOH, 1.5 h, Raumtemp.; 2. **73a/b** Pyridin, 2–3 h, Siedehitze. d) Erhitzen zur Schmelze, 42/30 % (2 Stufen) **69a/b**).

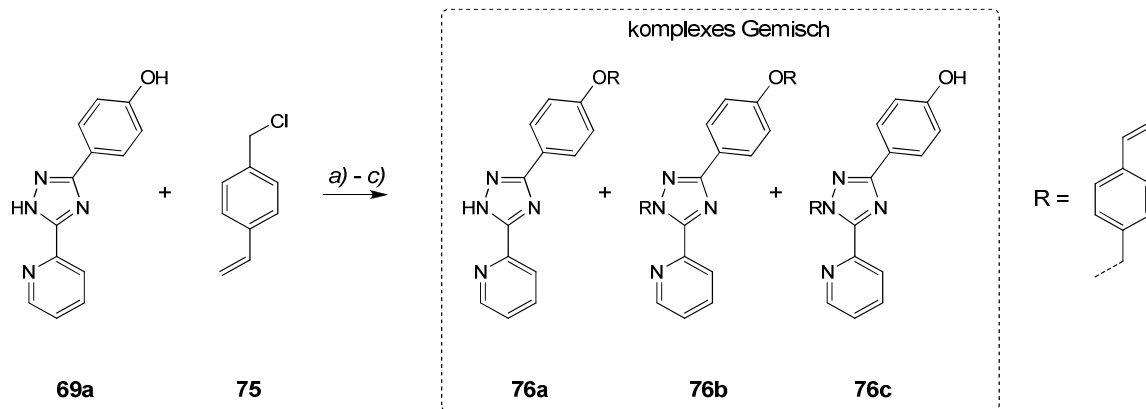
Die Triazolyipyridine **69a/b** konnten dagegen erfolgreich über die Syntheseroute entsprechend Schema 19 synthetisiert werden. Ausgehend von 2-Cyanopyridin (**48**) wurde

<sup>IV</sup> Die Synthesevorschrift war jedoch selbst nach Kommunikation mit der Autorin nicht mehr zugänglich.

<sup>V</sup> Die Verbindung wurde freundlicherweise von Dr. Michael Kröner zur Verfügung gestellt.

das Hydrochlorid **72** nach einer Literaturvorschrift in 88 % Ausbeute (Lit.<sup>[133]</sup> 94 %) erhalten. Die Umsetzung von **72** mit den Hydraziden **73a/b** ergab **74a/b** als Zwischenprodukte, die ohne weitere Reinigungsschritte durch Erhitzen zur Schmelze in die Triazolypyridine **69a/b** in Ausbeuten von 42 % und 30 % erhalten wurden. Beide Verbindungen **69a/b** zeigen ein sehr ähnliches Verhalten im EI-Massenspektrum mit Molpeaks bei  $m/z = 238$  und Fragmenten ( $m/z = 210$ ), die aus einer Abspaltung von molekularem Stickstoff herrühren.

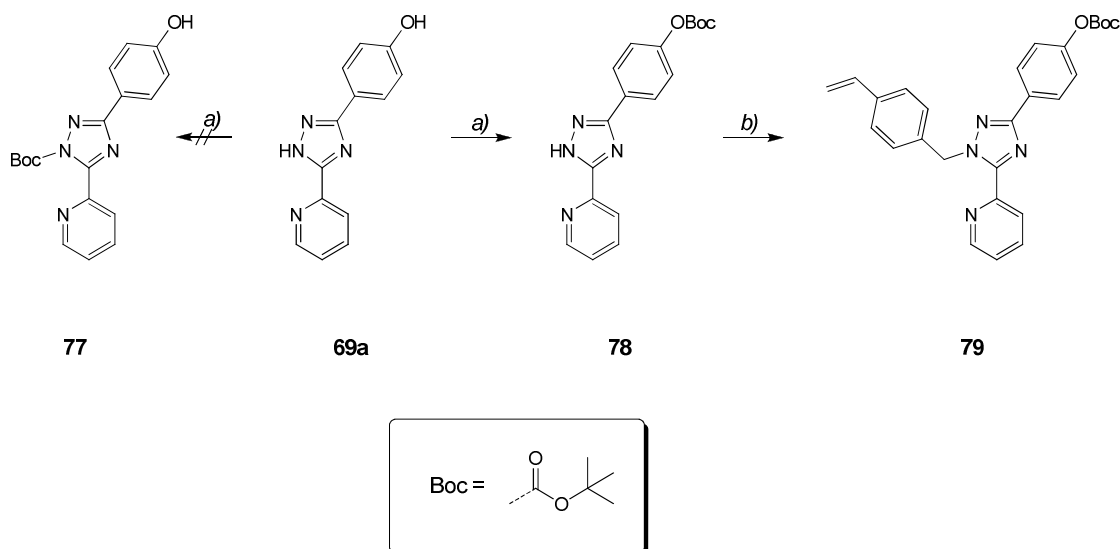
Bei dem Versuch, die Phenol-Verbindung **69a** direkt mit dem Benzylchlorid **75** unter basischen Bedingungen umzusetzen, wurden in allen Fällen Produktgemische erhalten, wobei sich die Isolierung und Charakterisierung aufgrund der Vielfalt der Produkte als schwierig erwies. Bei dieser komplexen Mischung handelt es sich vermutlich um *O*- und *N*-, mono- und dialkylierte Produkte **76a–c** (Schema 20). Die analoge Reaktion mit der Verbindung **69b** wurde nicht durchgeführt, da sich hier ähnliche Produktgemische erwarten ließen. Offensichtlich besitzen die Amin- und Hydroxy-Funktionen in **69a** sehr ähnliche Aciditäten, sodass die Bildung der gewünschten Verbindung **76a** zwar vermutlich erfolgt, sie sich jedoch nicht separieren lässt. Es erschien daher sinnvoll, die Aminfunktion vor einer Veretherung mit einer basenstabilen Schutzgruppe zu schützen und somit zu maskieren.



**Schema 20:** Versuch der Veretherung von **69a** mit dem Benzylchlorid **75** und Vorschläge für mögliche Reaktionsprodukte (a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , DMF, 21 h, Raumtemp. b) NaH, THF, 16 h, Raumtemp. c) NaH, DMF, 1 d, Raumtemp.).

Bei dem Versuch, das sekundäre Amin des Triazolypyridins **69a** als *tert*-Butylcarbamat („Boc“) <sup>[134]</sup> zu schützen, um so **77** zu erhalten, ergab sich ein Produkt, das ein Signal im ESI-Massenspektrum von  $m/z = 361$  zeigt, das dem Natrium-Addukt der molekularen Masse des Strukturvorschlags entspricht. Ebenso konnte eine Elementaranalyse erhalten werden, die die entsprechende Zusammensetzung des Moleküls bestätigt. Die weitere Umsetzung dieses Produkts mit dem Benzylchlorid **75** unter basischen Bedingungen zeigte jedoch, dass nicht

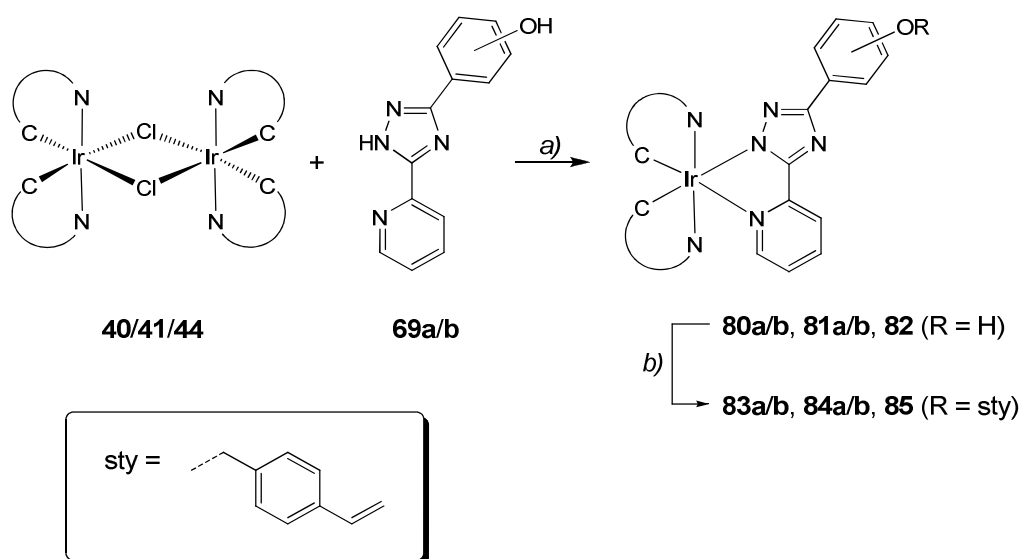
**77**, sondern der Kohlensäureester **78** zuvor gebildet wurde (Schema 21). Mit den 2D-Korrelationen der NMR-Spektren lässt sich eindeutig zeigen, dass nach der Umsetzung mit dem Benzylchlorid **75** die Verbindung **79** vorliegt, da in den HMBC-Spektren die benzylichen Protonen mit dem Kohlenstoffatom in 2-Position der Pyridyleinheit korrelieren. Eine entsprechende Korrelation in den Phenylsubstituenten am Triazolring wurde dagegen nicht gefunden.



**Schema 21:** Versuch der Schützung des sekundären Amins **69a** mit einer Boc-Schutzgruppe (a)  $\text{Boc}_2\text{O}$ , DMAP,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  1:1, 2 h, Siedehitze, 69 % **78**. b) NaH, **75**, DMF, 22 h, 70 % **79**.

Da zu der Synthese der polymersisationsfähigen Liganden offensichtlich eine aufwändigere Schutzgruppen-Chemie notwendig ist, wurde daraufhin eine andere Syntheseroute gewählt. Die Liganden **69a/b** wurden direkt mit den Chlorodimeren **40**, **41** und **44** umgesetzt, um die Komplexe **80a/b**, **81a/b** und **82** in Ausbeuten von 32–86 % zu ergeben (Schema 22). Ein entsprechendes *meta*-Derivat mit dem Chinoxalin-Liganden analog **82** wurde nicht synthetisiert, da hier lediglich die Anwendbarkeit dieser Syntheseroute auf ein anderes Ligandensystem untersucht werden sollte.

Die hydroxyfunktionalisierten Komplexe wurden unter basischen Bedingungen anschließend mit dem Benzylchlorid **75** verethert, um die Komplexe **83a/b**, **84a/b** und **85** in Ausbeuten von 34–86 % zu ergeben. Vergleichbare Synthese-Konzepte, bei denen heteroleptische Iridium-Komplexe vor der Überführung in ein Polymer zunächst weiter funktionalisiert wurden, sind während des Verlaufes dieser Arbeit publiziert worden.<sup>[84,135,136]</sup>



$[(C^{\wedge}N)_2IrCl]_2 =$	<b>40</b> (dfppy)	<b>41</b> (ppy)	<b>44</b> (fpmqx)
R = <i>p</i> -OH	<b>80a</b> (78 %)	<b>81a</b> (61 %)	<b>82</b> (60 %)
R = <i>m</i> -OH	<b>80b</b> (32 %)	<b>81b</b> (65 %)	
R = <i>p</i> -sty	<b>83a</b> (70 %)	<b>84a</b> (86 %)	<b>85</b> (69 %)
R = <i>m</i> -sty	<b>83b</b> (56 %)	<b>84b</b> (34 %)	

**Schema 22:** Darstellung der hydroxysubstituierten Komplexe **80a/b**, **81a/b** und **82** und deren Veretherung mit **75** zu den polymerisationsfähigen Komplexen **83a/b**, **84a/b** und **85** (a)  $CH_2Cl_2/EtOH$ , 1 d, Raumtemp. b) 1. NaH, DMF, 30 min., Raumtemp.; 2. **75**, DMF, 1 d, Raumtemp.).

## 5.2 Charakterisierung der Iridium-Komplexe

### 5.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Iridium-Komplexe konnten vollständig mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und die einzelnen Singal-Gruppen zugeordnet werden. Bis auf die Verbindung **85** ( $CDCl_3$ ) wurden die Spektren in  $d_6$ -DMSO aufgenommen, da die Komplexe in diesem Lösemittel eine höhere Löslichkeit besitzen als in chlorierten Lösemitteln wie  $CDCl_3$ . Da die untersuchten heteroleptischen Komplexe keine Symmetrie aufweisen, ergaben sich relativ komplizierte Spektren, die eine hohe Auflösung des Spektrometers (600 MHz für  $^1H$  NMR, 151 MHz für  $^{13}C$  NMR) sowie 2D-Korrelationen ( $H,H$ -COSY, HSQC und HMBC) erforderlich machten.

In Abbildung 44 sind exemplarisch die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren des Komplexes **83b** gezeigt, die die chemische Inäquivalenz der farbgebenden Liganden demonstrieren. So erscheint beispielsweise im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ( $d_6$ -DMSO) ein Proton an C-8 bei 5.70 ppm und eines bei 5.63 ppm.

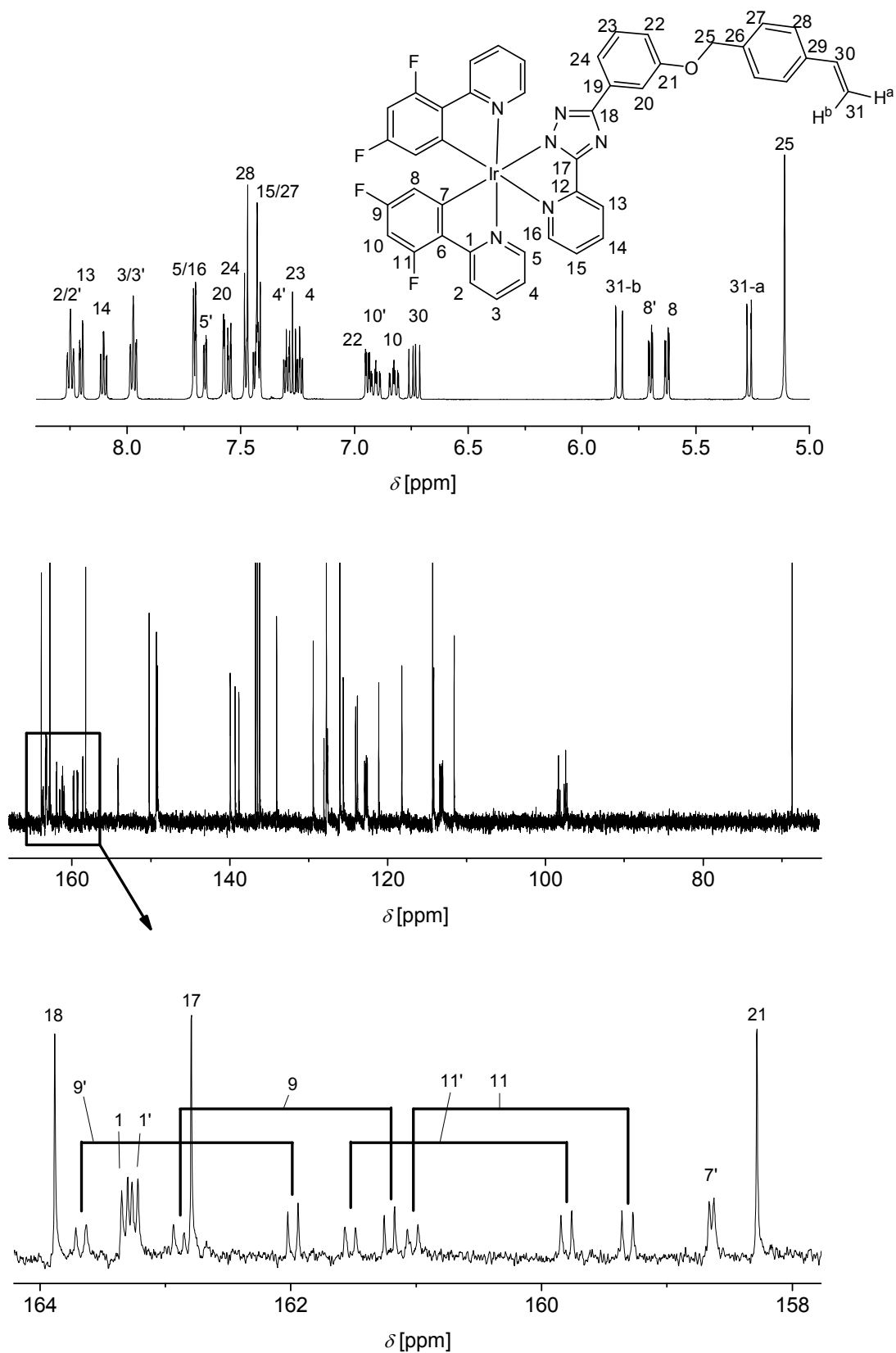
Aus den ähnlichen chemischen Verschiebungen, die für die Verbindungen gefunden wurden, lässt sich folgern, dass alle Komplexe mit gleichem farbgebendem Liganden in derselben isomeren Form vorliegen. Zwar ließen sich die Spinsysteme, die die einzelnen Liganden bestimmen, zuordnen, jedoch konnte mit Hilfe der NMR-Spektren keine Aussagen darüber getroffen werden, wie die Liganden im Raum zueinander angeordnet sind.

Da die NMR-Spektren nicht  $^{19}\text{F}$ -entkoppelt gemessen wurden, treten in den Spektren der fluorierten Verbindungen intensive Kopplungen der  $^{19}\text{F}$ - mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen auf. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **83b** (Abbildung 44) ergaben so zum Beispiel die Signale für die Kohlenstoff-Kerne C-9/9' ein doppeltes Dublett mit Kopplungskonstanten von 253 und 13 Hz. Während die Kopplungskonstante von 253 Hz auf eine  $^1J_{\text{C,F}}$ -Kopplung mit dem Fluoratom direkt an C-9 zurückzuführen ist, gründet die Kopplungskonstante von 13 Hz auf eine  $^3J_{\text{C,F}}$ -Kopplung mit dem Fluoratom, das an C-11 gebunden ist. Die Zuordnung der Signal-Gruppen bei den Chinoxalin-Komplexen konnten entsprechend AMMERMANN<sup>[114]</sup> erfolgen.

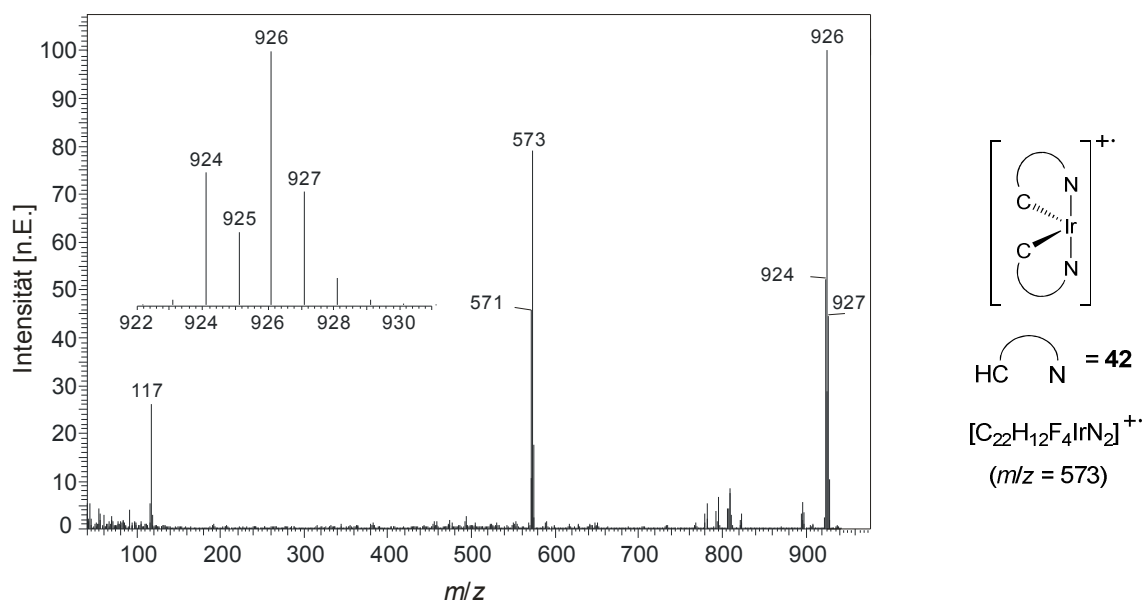
### 5.2.2 Massenspektrometrie

Die Komplexe wurden neben der NMR-Spektroskopie auch mittels Massenspektrometrie charakterisiert. Hierzu standen EI- und ESI-Methoden zur Verfügung, wobei die Elektronenstoßionisation bei Komplexen mit einer Masse bis zu 1000 u zur Anwendung kam. Beispielfhaft ist in Abbildung 45 das EI-Massenspektrum der Verbindung **83b** dargestellt, das repräsentativ für alle mit dieser Methode untersuchten Komplexe steht. Das Spektrum zeigt einen intensiven Molpeak bei  $m/z = 926$  mit einem Iridium-typischen Isotopenmuster (Vergrößerung in Abbildung 45). Als charakteristisches Merkmal findet man in allen EI-Spektren Signalgruppen, die aus der Abspaltung des Triazolylpyridin-Liganden resultieren. So beobachtet man im Fall von **83b** das Auftreten eines Signals  $m/z = 573$ , das einem Iridium-Radikalkation mit zwei cyclometallierten difluorierten Phenylpyridin-Liganden entspricht. Im Gegensatz zu den beschriebenen Abspaltungen der Triazolylpyridin-Liganden wurden bei keiner Verbindung intensivere Signale gefunden, die aus einer Abspaltung der farbgebenden Liganden beruhen.





**Abbildung 44:**  $^1\text{H}$  (oben) und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren (mitte und Ausschnittsvergrößerung unten) am Beispiel des Komplexes **83b**.



**Abbildung 45:** EI-Massenspektrum des Komplexes **83b** und Vergrößerung des Isotopenmusters am Beispiel des Molpeaks  $m/z = 926$ .

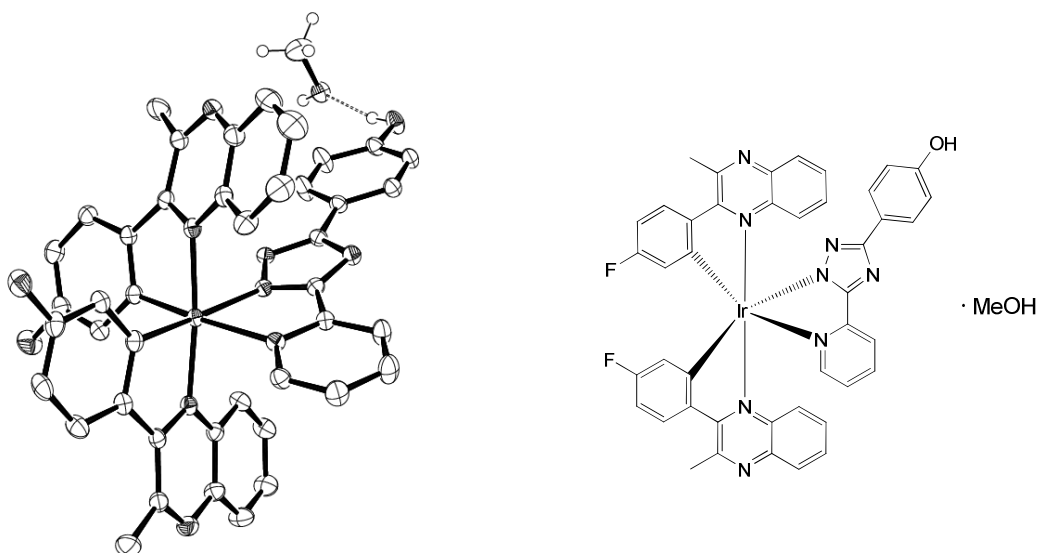
Der Komplex **84b** ergab bei der EI-Messung kein stabiles Signal, konnte jedoch mit der ESI-Methode in einem Lösemittelgemisch Toluol/Acetonitril 1:1 vermessen werden und ergab ein intensives Signal bei  $m/z = 855$ , das dem Addukt  $[M+H]^+$  entspricht. Das entsprechende Addukt wurde auch bei dem Komplex **85** mit einem Signal bei  $m/z = 1021$  gefunden.

Da die Komplexe als Feststoff häufig Lösemittel aus der Chromatographie oder Kristallisation enthielten, die durch eine Vakuumtrocknung bei erhöhter Temperatur nicht vollständig entfernt werden konnten, konnten nicht in allen Fällen zufrieden stellende Elementaranalysen erhalten werden. In diesen Fällen wurden hochaufgelöste EI- und ESI-Massenspektren als zusätzlicher Strukturbeweis bestimmt.

### 5.3 Kristallstrukturen

Von dem Komplex **82** konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Die Verbindung **82** kristallisiert mit einem Molekül Methanol; die Struktur im Kristall ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Phenol-Einheit bildet eine intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindung  $O-H \cdots O$  ( $2.63 \text{ \AA}$ ) zum Methanol-Molekül aus. Aus der Kristallstruktur lässt sich die Geometrie der Liganden zueinander beschreiben. Es liegt ein meridionaler Komplex vor, bei dem die komplexierenden Stickstoff-Atome der

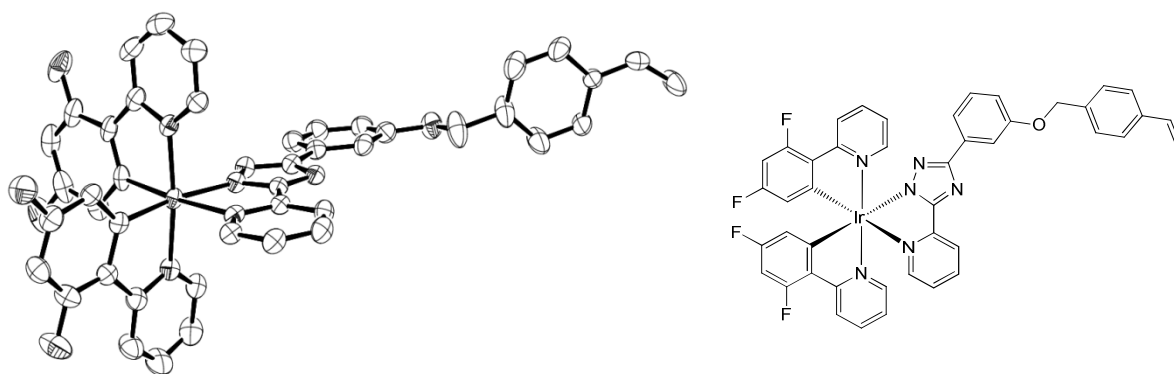
Chinoxalin-Liganden *trans*-ständig zueinander sind. Dieser Befund ist in sofern erwartungsgemäß, als in dem Chloro-Dimer **44** als Ausgangsverbindung diese Isomerie bereits vorgegeben ist.<sup>[114]</sup> Die anschließende Komplexierung unter milden Reaktionsbedingungen führt zu keiner unerwünschten Umordnung der Liganden. Es liegt ein verzerrt oktaedrischer Komplex vor.



**Abbildung 46:** Ellipsoiddarstellung (50 %) des hydroxyfunktionalisierten Komplexes **82** (Methanol-Solvat) im Kristall (eine intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindung ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt) und Anordnung der Liganden im Raum.

Ebenso konnten von dem Komplex **83b** Einkristalle erhalten werden, die für röntgenographische Messungen geeignet waren. Die Struktur wurde in der Lit.<sup>[137]</sup> publiziert.<sup>VI</sup> Der Komplex **83b** kristallisiert als Methanol-Solvat; die Struktur im Kristall ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Vinylbenzyl-Gruppe liegt ungeordnet in zwei möglichen Orientierungen mit Besetzungen von 0.653(4) und 0.347(4) vor. In Abbildung 47 ist nur die Hauptorientierung dieser Einheit dargestellt. Ebenso wie bei dem Komplex **82** bildet **83b** ein verzerrtes Oktaeder. Die Stickstoff-Atome der Phenylpyridin-Liganden sind *trans*-ständig und bilden zusammen mit dem Triazolypyridin-Liganden somit einen meridionalen Komplex aus.

<sup>VI</sup> Weitere Details zur Kristallstruktur können der zitierten Literatur entnommen werden.



**Abbildung 47:** Ellipsoiddarstellung (50 %) des polymerisationsfähigen Komplexes **83b** im Kristall (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden ein Methanol-Molekül nicht dargestellt) und Anordnung der Liganden im Raum.

Anhand der in der Tabelle 6 ausgewählten Geometrie-Parameter lassen sich die beiden Kristallstrukturen detaillierter beschreiben. Bei beiden Komplexen werden die kürzesten Bindungen zum Zentralatom mit den komplexierenden Kohlenstoffatomen gefunden (1.990 Å bei **82**, 2.010 Å bei **83b**), wohingegen die längste Bindung jeweils zwischen dem Iridium und dem koordinierenden Pyridin-Stickstoffatom des Triazolylpyridin-Liganden gefunden wird (2.194 bzw. 2.158 Å). Die Bindungslängen zeigen somit einen größeren Transeffekt der C-Donoren. Dieses Ergebnis korreliert mit Ergebnissen wie sie in der Literatur beispielsweise durch JONES et al.<sup>[138]</sup> beschrieben sind.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Geometrie-Parameter der Kristallstrukturen von **82** und **83b** als Methanol-Solvate [Å, °] (die Nummerierung bei den unterschiedlichen Ligandensystemen ist nicht identisch; sich jeweils entsprechende Bindungslängen und Bindungswinkel sind einander gegenüber gestellt).

<b>82</b> × MeOH		<b>83b</b> × MeOH	
Ir–N7	2.070	Ir–N1	2.034
Ir–N5	2.073	Ir–N2	2.049
Ir–N1	2.194	Ir–N3	2.158
Ir–N2	2.133	Ir–N4	2.118
Ir–C24	1.989	Ir–C11	2.010
Ir–C43	1.990	Ir–C22	2.012
N5–Ir–N7	174.10	N1–Ir–N2	173.30
N2–Ir–C24	171.62	N4–Ir–C11	170.48
N1–Ir–C43	170.50	N3–Ir–C22	174.80

Die Bindungswinkel der *trans*-Liganden am Metallkern weichen zwischen 5–10° von der optimalen Geometrie eines Oktaeders ab, was für Chinoxalin- und Phenylpyridin-basierte Komplexe als erwartungsgemäß angesehen werden kann.<sup>[138–140]</sup>

Zwar kann der endgültige Beweis nur durch Kristallstrukturen geführt werden, jedoch ist aufgrund der gleichen Reaktionsführung zur Darstellung der Komplexe davon auszugehen, dass die übrigen hier vorgestellten Komplexe ebenso in einem *mer*-Isomer vorliegen, da die Komplexe keinen erhöhten Reaktionstemperaturen ausgesetzt wurden, die zu einer Isomerisierung hätten führen können.

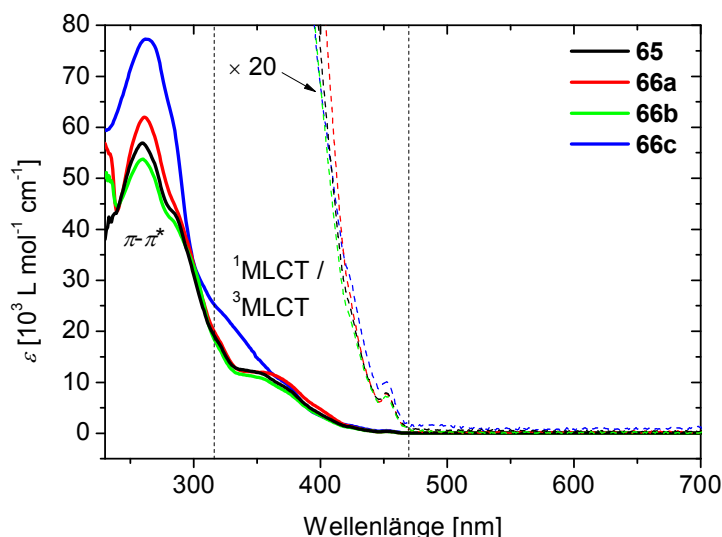
## 5.4 Photophysikalische Eigenschaften

### 5.4.1 Methoxysubstituierte Iridium-Komplexe

Die methoxysubstituierten Iridium-Komplexe wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren aus Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen und mit den unsubstituierten Komplexen verglichen. In Abbildung 48 sind die Absorptions-Spektren der fluorierten Komplexe **65** und **66a–c** dargestellt. Nach ORSELLI et al.<sup>[48]</sup> lassen sich die intensiven energiereichen Absorptionen unterhalb von 320 nm als ligandeninterne  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (LC) beschreiben ( $\epsilon \approx 54 - 77 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Tabelle 7), wobei die Absorptionsmaxima um 260 nm einem Übergang auf dem Phenylpyridin-Liganden entsprechen. Dagegen bilden die elektronischen Übergänge, die auf dem Triazolylpyridin-Liganden zentriert sind, im Absorptions-Spektrum Schultern um 290 nm aus. Die Absorptionen im Bereich zwischen 320 nm und 470 nm sind Singulett und Triplett Metall-zu-Ligand-Ladungstransferübergängen ( $^1,^3\text{MLCT}$ ) zuzuordnen. Die sehr schwachen ausgeprägten Absorption um 452 nm mit Exktionskoeffizienten von  $\epsilon \approx 0.4 - 0.5 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  lassen sich als Übergang zu dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand beschreiben, der vermutlich einen  $^3\text{MLCT}$ -Übergang darstellt, aber auch  $^3\text{LC}$ -Anteile besitzen kann, wie es beispielsweise für die längstwellige Absorption bei  $(\text{dfppy})_2 \text{ Ir(PIC)}$  nachgewiesen wurde.<sup>[141]</sup>

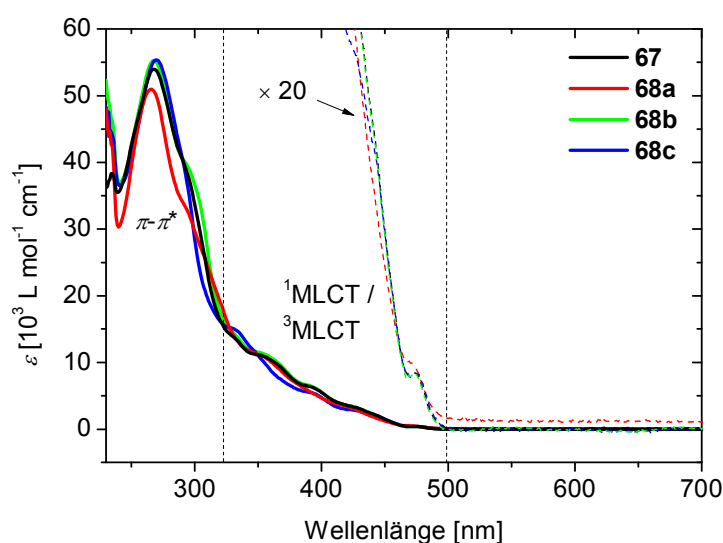
Ein Vergleich der vier Spektren zeigt, dass die Komplexe **65**, **66a** und **66b** eine zueinander sehr ähnliche Absorption aufweisen. Dagegen zeigt das Absorptions-Spektrum von **66c** intensivere  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Es lässt sich vermuten, dass im Fall von **66c** durch den zusätzlichen Elektronendonator (Methoxy-Gruppe) am Pyridin-Ring der Intraligand-Übergang

mit größerer Wahrscheinlichkeit erfolgt und zu der beobachteten Absorptionscharakteristik führt. Ein analoges Verhalten wird bei einer Absorption um 330 nm gefunden, das auf ein ähnliches Phänomen zurückzuführen ist. Sehr deutlich ist jedoch zu erkennen, dass sich die energetischen Lagen der beschriebenen Übergänge durch ein unterschiedliches Methoxy-Substitutionsmuster dagegen nicht unterscheiden (vgl. Tabelle 7). Man kann daher zunächst erwarten, dass diese Komplexe auch ein ähnliches Emissionsverhalten aufweisen.



**Abbildung 48:** Absorptions-Spektren (Lösungen in Chloroform) der Komplexe **65** und **66a–c** (die gestrichelten Linien zeigen eine Vergrößerung der Spektren um den Faktor 20).

Die Absorptions-Spektren der unfluorierten Phenylpyridin-Komplexe sind in Abbildung 49 gezeigt. Auch hier lassen sich die intensiven Absorptionen unterhalb von 320 nm auf ligandenzentrierte  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zurückführen.<sup>[142]</sup> Die Absorptionsmaxima um 270 nm sind im Vergleich zu den fluorierten Komplexen um etwa 10 nm bathochrom verschoben, was auf einen geringen HOMO-LUMO-Abstand der Phenylpyridin-Liganden zurückzuführen ist. Die Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon \approx 51 - 55 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die der entsprechenden fluorierten Komplexe (Tabelle 7). Die Schultern um 290 nm liegen im Vergleich zu den fluorierten Komplexen **65** und **66a–c** bei gleicher Energie. Dieses ist ein zusätzlicher Hinweis dafür, dass es sich hierbei tatsächlich um einen ligandenzentrierten Übergang der Triazolylpyridine handelt. Desweiteren zeigt sich kein nennenswerter Einfluss der Methoxy-Substitution im LC-Bereich des Absorptions-Spektrum. Die längstwelligen Banden liegen bei den Komplexen **67** und **68a–c** in einem Bereich um 473 nm ( $\epsilon \approx 0.4 - 0.5 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und sind damit im Vergleich zu den entsprechenden Banden bei den fluorierten Komplexen um 20 nm bathochrom verschoben.



**Abbildung 49:** Absorptions-Spektren (Lösungen in Chloroform) der Komplexe **67** und **68a–c** (die gestrichelten Linien zeigen eine Vergrößerung der Spektren um den Faktor 20).

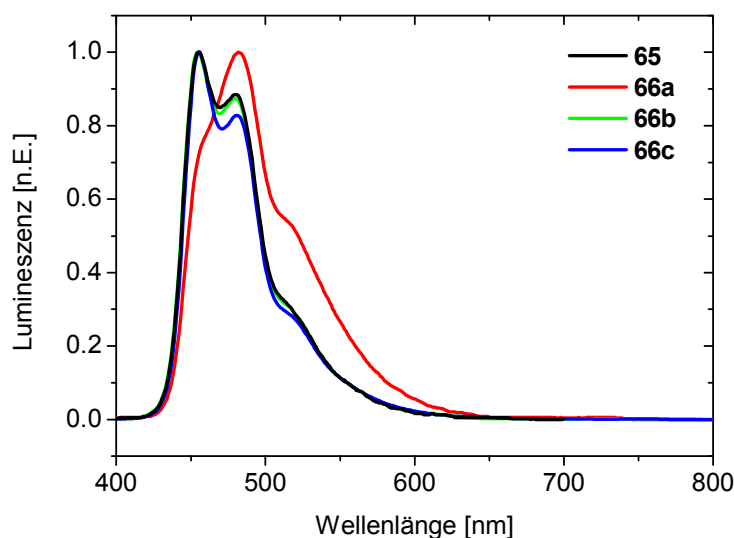
Der MLCT-Bereich der Komplexe **67** und **68a–c** erstreckt sich von etwa 320 bis 500 nm, was einer Verbreiterung gegenüber den Spektren der fluorierten Komplexe um etwa 30 nm entspricht. Die Absorptionen in diesem Bereich zeigen für alle untersuchten Komplexe ein ähnliches Verhalten. Alleine die Absorptionsbande mit einer Schulter um 364 nm ist bei dem Komplex **68c** geringer ausgeprägt als bei den übrigen Komplexen. Jedoch sind die Energien

**Tabelle 7:** Optische Eigenschaften der Komplexe **65**, **66a–c**, **67** und **68a–c** (die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  aus den Absorptions-Spektren sind bei der Wellenlänge  $\lambda^{\text{abs}}$  in  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  angegeben; die *kursiv* gedruckten Wellenlängen zeigen eine Schulter im Spektrum an, die sich nur abschätzen lässt).

Komplex	$\lambda^{\text{abs}}$ [nm] ( $\varepsilon$ )	$\lambda^{\text{em}}$ [nm] (rel. Int.)	fwhm [nm]	CIE <sub>x,y</sub>
<b>65</b>	259 (56.9), 451 (0.39)	455 (1.00), 480 (0.88)	54	0.11, 0.25
<b>66a</b>	261 (62.0), 452 (0.38)	<i>456</i> (0.73), 482 (1.00)	74	0.14, 0.36
<b>66b</b>	260 (53.8), 452 (0.36)	455 (1.00), 480 (0.87)	53	0.14, 0.26
<b>66c</b>	262 (77.3), 452 (0.51)	456 (1.00), 481 (0.83)	52	0.13, 0.26
<b>67</b>	268 (54.0), 473 (0.42)	483 (1.00), <i>515</i> (0.58)	54	0.13, 0.46
<b>68a</b>	266 (51.0), 471 (0.50)	483 (1.00), <i>515</i> (0.58)	54	0.12, 0.46
<b>68b</b>	268 (55.3), 475 (0.41)	482 (1.00), <i>514</i> (0.58)	55	0.15, 0.44
<b>68c</b>	270 (55.4), 474 (0.41)	486 (1.00), <i>514</i> (0.64)	58	0.14, 0.49

der einzelnen Übergänge bei allen vier Komplexen als identisch anzusehen, die Methoxy-Substitution zeigt in den Absorptions-Spektren keinen Einfluss. Entsprechend lässt sich demnach auch in den Emissions-Spektren ein analoges Verhalten erwarten.

Die Photoemissions-Spektren der methoxysubstituierten Komplexe wurden bei Raumtemperatur als Lösungen in nicht desoxygeniertem Chloroform bei einer Anregungswellenlänge von 366 nm gemessen (Abbildung 50). Die Emissions-Spektren (Tabelle 7) weisen Mamxima einem Bereich zwischen 455 nm und 486 nm auf.



**Abbildung 50:** Photolumineszenz-Spektren der fluorsubstituierten Komplexe **65** und **66a–c** als Lösungen in Chloroform ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ).

Die vibronische Struktur der Spektren der fluorierten Komplexe **65** und **66a–c** (Abbildung 50) deuten nach ORSELLI et al.<sup>[48]</sup> auf eine Mischung von  $^3\text{LC}$ -Zuständen und  $^3\text{MLCT}$ -Zuständen hin.<sup>[143]</sup> Dieses Ergebnis korreliert mit der Erklärung nach dem Ursprung der längstwelligen Absorptionsbanden.<sup>[141]</sup> Die Komplexe **65** und **66b/c** weisen ein identisches Emissionsverhalten mit einem Emissionsmaximum um 455 nm auf und zeigen etwas geringer intensiv ausgebildete Banden um 480 nm sowie Schultern bei etwa 520 nm. Die drei Komplexe sind mit Halbwertsbreiten von 52 nm bis 54 nm schmalbandig. Aus den Lösungsspektren, gemessen in Chloroform, ergeben sich CIE-Koordinaten (1931) von (0.11, 0.25) für **65** bis (0.14, 0.26) für **66b**, die in einem blaugrünen Bereich liegen.

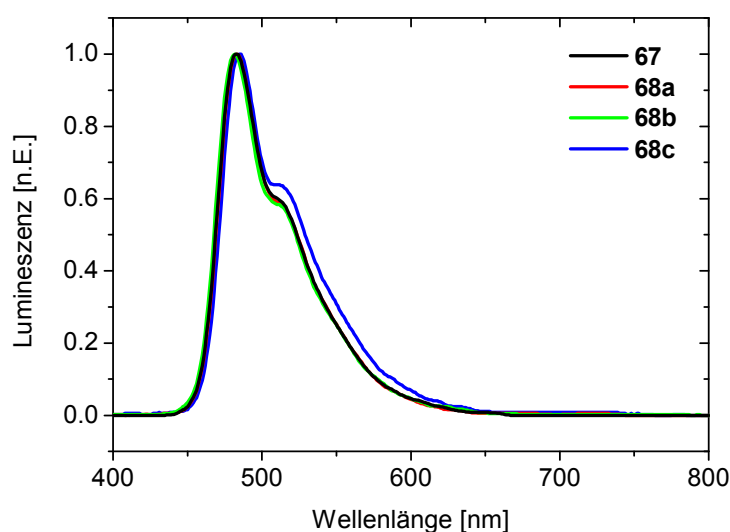
Bemerkenswerterweise zeigt **66a** eine von den übrigen Komplexen deutlich abweichende Emission. Die Emissionsbande bei 482 nm ist die am stärksten ausgeprägte. Die Bande um 456 nm bildet hier lediglich eine Schulter aus, während sie in den übrigen Komplexen die



intensivste Bande darstellt. Desweiteren besitzt die Schulter um 520 nm eine deutlich intensivere Ausprägung. Hieraus ergeben sich eine um 20 nm erhöhte Halbwertsbreite und eine Verschiebung der CIE-Koordinaten in den blaugrünen Bereich zu (0.14, 0.36). Während des Verlaufs dieser Arbeit wurde das Emissionsverhalten von **66a** bereits durch ORSELLI et al.<sup>[48]</sup> beobachtet und ein Erklärungsversuch hierfür gegeben. Demnach bewirkt der Methoxy-Substituent in der *para*-Position des Phenylrings eine energetische Anhebung der HOMO-Lage des Komplexes. Zudem wurde bei dieser Verbindung eine höhere Quantenausbeute als bei dem unsubstituierten Komplex **65** gefunden.<sup>[48]</sup> Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass bei der Emission von **66a** deutlich mehr <sup>3</sup>MLCT- als <sup>3</sup>LC-Übergänge eine Rolle spielen.<sup>[60]</sup>

Cyclovoltammetrische Messungen, die auch durch ORSELLI et al.<sup>[48]</sup> an den Komplexen **65** und **66a** durchgeführt wurden, zeigen kein unterschiedliches Redoxverhalten beider Materialien. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit dem Befund, dass bei beiden Komplexen die energiereichsten Emissionsbanden bei denselben Wellenlängen gefunden werden. Zudem konnte dargestellt werden, dass die Absorptions-Spektren beider Komplexe identisch sind (Abbildung 48). Demnach lässt sich das unterschiedliche Emissionsverhalten nicht auf bloßen energetischen Lagen der beteiligten Grenzorbitale gründen, sondern vielmehr auf eine unterschiedliche Population von möglichen angeregten Zuständen und deren strahlender Zerfall. Nähere Untersuchungen wie zum Beispiel hochauflösende optische Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen oder computergestützte Rechnungen wären sicherlich interessant durchzuführen, konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht bearbeitet werden.

Die vibronische Struktur der Emissions-Spektren der Komplexe ohne Fluor-Substituenten **67** und **68a–c** (Abbildung 51) ist einfacher als bei den fluorsubstituierten Derivaten und lässt damit einen größeren MCLT-Charakter der Emission erwarten. Die Emissions-Spektren der vier Komplexe lassen sich annähernd als identisch beschreiben. So zeigen die Komplexe **67** und **68a/b** intensive Emissionsbanden um 482–483 nm, während diese Emissionsbande im Fall von **68c** etwas bathochrom verschoben bei 486 nm gefunden wird. Emissionsschultern werden bei allen vier Komplexen um 514–515 nm beobachtet, wobei die Schulter bei **68c** etwas stärker ausgeprägt vorliegt. Die Spektren weisen schmalbandige Halbwertsbreiten im Bereich von 54–58 nm auf. Es resultieren CIE-Koordinaten im grünen Bereich zwischen (0.12, 0.46) für **68a** und (0.14, 0.49) für **68c** (Tabelle 7).



**Abbildung 51:** Photolumineszenz-Spektren der Komplexe **67** und **68a–c** als Lösungen in Chloroform ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ).

Vergleicht man das Emissionsverhalten aller hier untersuchten Komplexe, so kann man festhalten, dass lediglich der Komplex **66a** eine andere Lumineszenz-Charakteristik als sein nicht methoxysubstituiertes Derivat (**65**) zeigt. Soll eine polymerisationsfähige Einheit beispielsweise über einen Alkoxy-Spacer an den Emittter angebunden werden, muss dieses Phänomen bei Komplexen mit 2,4-difluorierten Phenylpyridin-Liganden (dfppy) berücksichtigt werden. Jedoch ist unter Umständen auch eine Verbreiterung und Rotverschiebung der Emission erwünscht, wenn beispielsweise weiße OLEDs angestrebt werden.

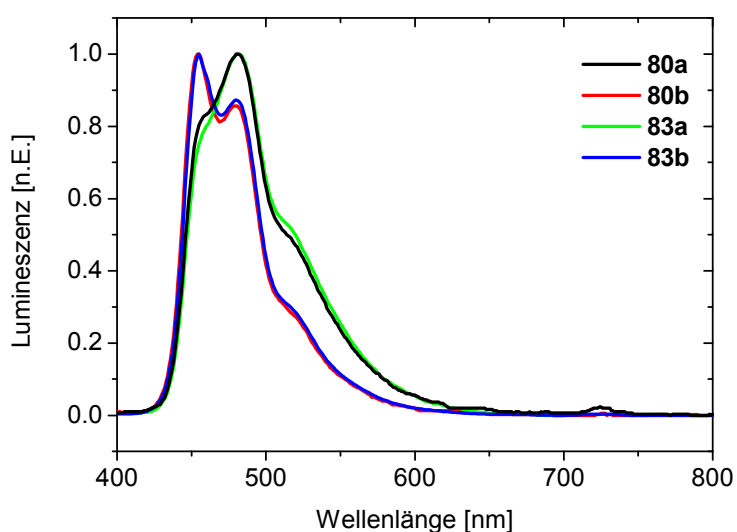
#### 5.4.2 Hydroxyfunktionalisierte und polymerisierungsfähige Iridium-Komplexe

Die Photolumineszenz-Eigenschaften der hydroxyfunktionalisierten und polymerisationsfähigen Iridium-Komplexe wurden als Chloroform-Lösungen bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$  bestimmt. Hier galt es zu untersuchen, ob sich die Ergebnisse, die mit den methoxysubstituierten Komplexen erzielt wurden, auf die Benzyloxy-Komplexe übertragen lassen. Desweiteren sollten die Emissions-Spektren der phenolischen Komplexe untersucht werden und mit denen der alkoxyfunktionalisierten Derivate verglichen werden. Die optischen Eigenschaften dieser Komplexe sind dabei in Tabelle 8 zusammengefasst dargestellt.

**Tabelle 8:** Photolumineszenz-Eigenschaften der hydroxyfunktionalisierten und polymerisationsfähigen Komplexe **80a/b–84a/b**, **82** und **85** (die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  aus den Absorptions-Spektren sind bei der Wellenlänge  $\lambda^{\text{abs}}$  in  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  angegeben; die *kursiv* gedruckten Wellenlängen zeigen eine Schulter im Spektrum an, die sich nur abschätzen lässt).

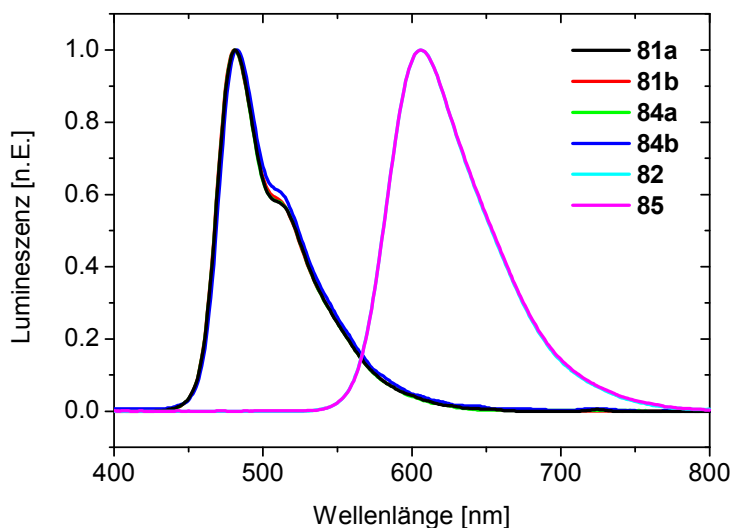
	Komplex	$\lambda^{\text{em}}$ [nm] (rel. Int.)	fwhm [nm]	CIE <sub>x,y</sub>
<i>dfppy</i>	<b>80a</b>	458 (0.83), 481 (1.00)	68	0.16, 0.34
	<b>80b</b>	455 (1.00), 480 (0.86)	54	0.12, 0.25
	<b>83a</b>	459 (0.79), 481 (1.00)	73	0.15, 0.35
	<b>83b</b>	455 (1.00), 480 (0.87)	53	0.13, 0.26
<i>ppy</i>	<b>81a</b>	481 (1.00), 513 (0.57)	54	0.13, 0.45
	<b>81b</b>	481 (1.00), 513 (0.58)	54	0.13, 0.44
	<b>84a</b>	481 (1.00), 513 (0.57)	54	0.16, 0.43
	<b>84b</b>	482 (1.00), 513 (0.59)	55	0.12, 0.46
<i>fpmqx</i>	<b>82</b>	606	73	0.66, 0.34
	<b>85</b>	606	73	0.66, 0.34

Vergleicht man die polymerisationsfähigen Materialien mit den entsprechenden Methoxy-Derivaten, so lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung aller Ergebnisse feststellen. Zum Beispiel findet man bei dem fluorierten Komplex **83a** genau denselben Einfluss der *para*-Substitution am Phenylring des Triazolylpyridin-Liganden wie bei dem methoxysubstituierten Komplex **66a** wieder (Abbildung 52). Das *meta*-Derivat **83b** zeigt eine blaugrüne Emission mit den CIE-Koordinaten (0.13, 0.26), wohingegen das *para*-Derivat **83a** eine bathochrom verschobene Emission mit den CIE-Koordinaten (0.15, 0.35) aufweist, die auch hier daraus resultiert, dass die Emissionsbande bei 481 nm stärker ausgebildet ist und die Emission bei 459 nm nur als Schulter im Spektrum erscheint. Bei den unfluorierten Komplexen **84a/b** entsprechend Abbildung 53 hat der Alkoxy-Substituent keinerlei Einfluss auf die Emissionscharakteristik, wie es auch bei den methoxysubstituierten Komplexen **68a/b** beobachtet wurde.



**Abbildung 52:** Photolumineszenz-Spektren der hydroxyfunktionalisierten und polymerisationsfähigen Difluorphenylpyridin-Komplexe **80a/b** und **83a/b** als Lösungen in Chloroform ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ).

Zwar sind die hydroxyfunktionalisierten Komplexe für OLED-Anwendungen nicht von großem Interesse, da sie mit dem Hydroxy-Substituenten eine reaktionsfreudige Gruppe tragen, dennoch wurden die Photolumineszenz-Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht (Tabelle 8). Dabei konnte festgestellt werden, dass sich diese Komplexe identisch wie die



**Abbildung 53:** Photolumineszenz-Spektren der hydroxyfunktionalisierten und polymerisationsfähigen Phenylpyridin- (**81a/b**, **84a/b**) und Chinoxalin-Komplexe (**82**, **85**) als Lösungen in Chloroform ( $\lambda^{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ).

alkoxyfunktionalisierten Derivate verhalten. Dieses ist auch nicht verwunderlich, da Alkoxy- wie auch Hydroxy-Substituenten einen positiven mesomeren Effekt besitzen, der sich in der *para*-Position, und damit in Konjugation zu der Triazolylpyridin-Einheit, auf die Elektronendichte im Triazol-System auswirkt.

Die Chinoaxlin-Komplexe **82** und **85** (Abbildung 53) zeigen eine identische Emission mit einem Emissionsmaximum bei 606 nm bei CIE-Farbkoordinaten von (0.66, 0.34) und einer Halbwertsbreite von 73 nm (Tabelle 8). Dieselben Daten wurden auch für den am Phenylring unsubstituierten Komplex gefunden.<sup>[144]</sup>

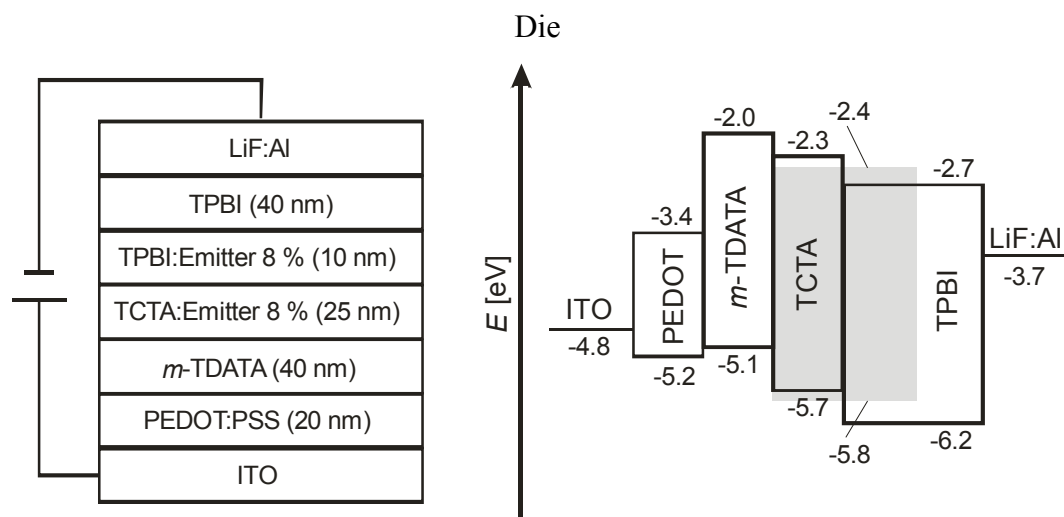
## 5.5 OLED-Bauteile

### 5.5.1 Vakuumprozessierte OLEDs

Das Elektrolumineszenzverhalten der Komplexe **65** und **66c** wurde in OLED-Bauteilen in Anlehnung an ORSELLI et al.<sup>[48]</sup> untersucht.<sup>VII</sup> Hierbei wurde ein mit ITO beschichtetes Glas mit einer Schicht PEDOT:PSS als Lochinjektionsschicht aufgeschleudert. Die Bauteile wurden durch folgende Struktur abgeschlossen: *m*-TDATA (40 nm), TCTA dotiert mit 8 Gew.-% des Iridium-Komplexes (25 nm), TPBI dotiert mit 8 Gew.-% des Iridium-Komplexes (10 nm), TPBI (40 nm) und einer Kathoden-Doppelschicht aus Lithiumfluorid und Aluminium. Diese Schichten wurden durch thermisches Abscheiden im Ultra-hochvakuum abgeschieden. Die Konfiguration dieser Bauteile und ihre Energieschemata sind in Abbildung 54 dargestellt. Die HOMO/LUMO-Lagen der eingestetzten Substanzen wurden aus der Literatur übernommen: PEDOT:PSS<sup>[145]</sup>, *m*-TDATA<sup>[146]</sup>, TCTA<sup>[147]</sup>, TPBI<sup>[148]</sup> und **65**<sup>[48]</sup>. Für die Austrittsarbeit von ITO und LiF/Al sind Werte von  $-4.8\text{ eV}$ <sup>[149]</sup> bzw.  $-3.6\text{ eV}$  bis  $-3.8\text{ eV}$ <sup>[150]</sup> beschrieben.

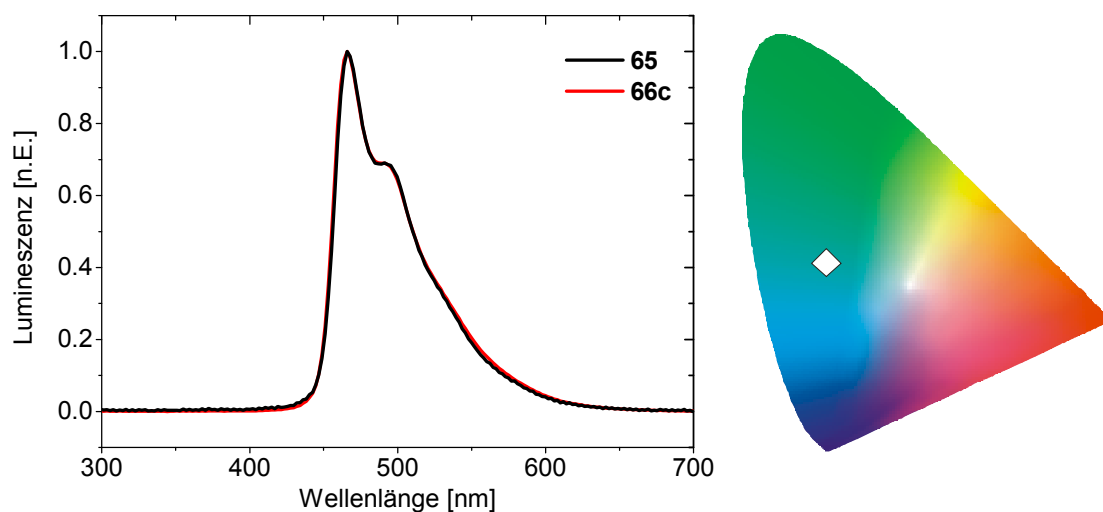
Die Dotierkonzentration von 8 Gew.-% für die Iridium-Komplexe und die Dotierung in eine Doppelschicht aus TCTA und TPBI resultierte in Bauteilen mit den höchsten Effizienzen. Die Elektrolumineszenzspektren der Bauteile mit den Emitttern **65** und **66c** sind in Abbildung 55 zusammen mit ihren zugehörigen CIE-Koordinaten von jeweils (0.17, 0.38) dargestellt. Die Spektren wurden dabei bei einer Stromdichte von  $32\text{ mA cm}^{-2}$  aufgenommen. Da im Bereich zwischen 300 und 400 nm keine Emission beobachtet wurde, kann von einem vollständigen Energieübertrag auf die phosphoreszierenden Dotanden ausgegangen werden.

<sup>VII</sup> Der Aufbau, die Herstellung und Charakterisierung der Dioden wurden von Dr.-Ing. Hassan Gargouri durchgeführt.



**Abbildung 54:** OLED-Stapel zur Prozessierung von **65** und **66c** und Energiediagramm der verwendeten Materialien (HOMO- und LUMO-Energien des phosphoreszierenden Dotanden sind exemplarisch für **65** eingeschrieben).

EL-Spektren beider Emittter zeigen eine identische Emissionscharakteristik im blaugrünen Bereich mit Emissionsmaxima bei 465 nm und Schultern bei 494 nm mit geringerer Intensität. Es ist offensichtlich, dass die EL-Spektren im Vergleich zu ihren PL-Spektren aus Dichlormethan-Lösung bathochrom um 10 nm verschoben sind, was sich ebenso in der Rotverschiebung der CIE-Koordinaten ausdrückt. Dieses Verhalten wurde ebenso auch für andere blaugrün emittierende Komplexe beschrieben und ist nicht ungewöhnlich.<sup>[51,151]</sup>



**Abbildung 55:** EL-Spektren (bei  $32 \text{ mA cm}^{-2}$ ) der Bauteile mit den Emitttern **65** und **66c** und CIE-Farbdarstellung.

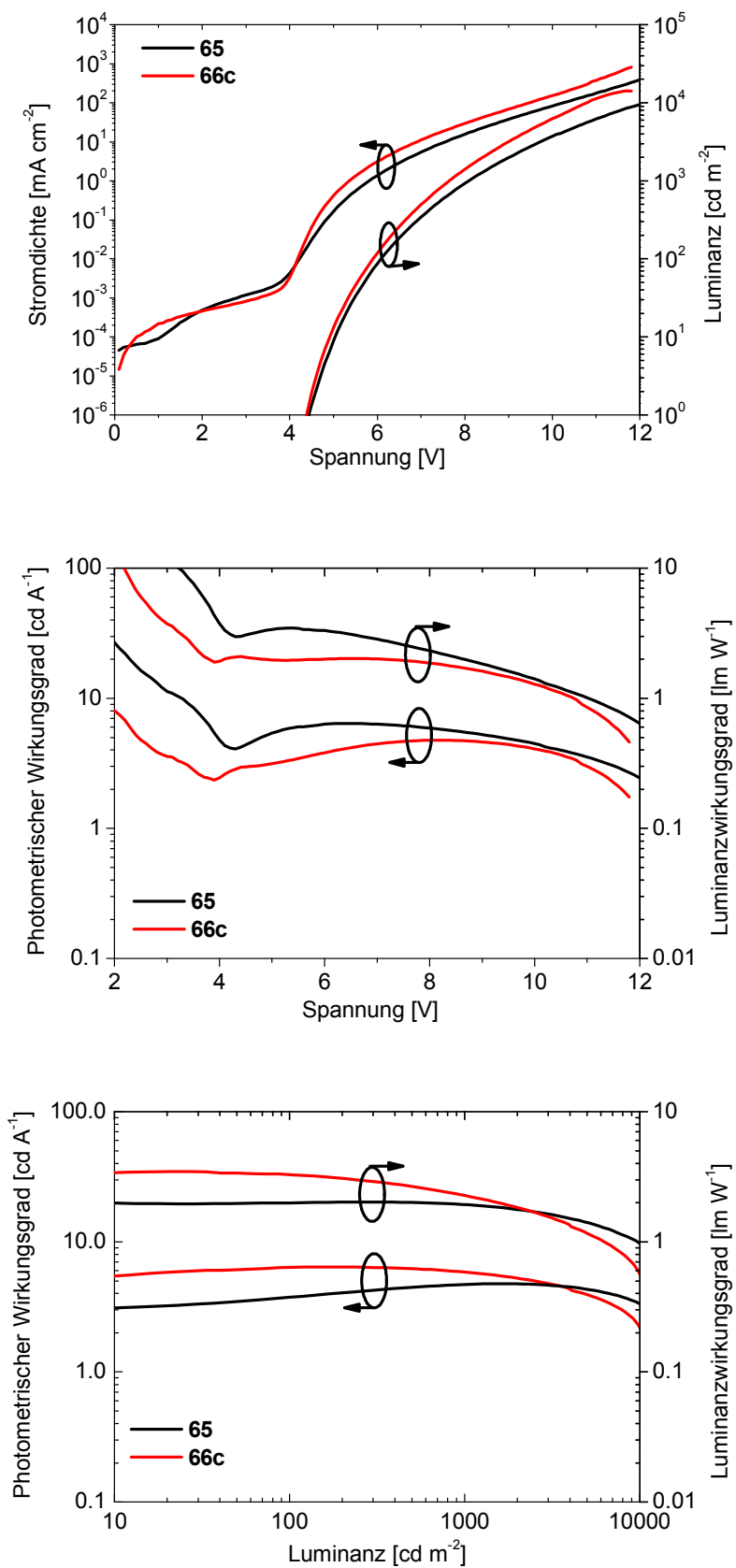
In Abbildung 56 sind die Diodenkennlinien sowie die Strom- und Leistungseffizienzen in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen. Die maximalen Strom- und Leistungseffizienzen der Bauteile wurden bei  $4.8 \text{ cd A}^{-1} / 2.1 \text{ lm W}^{-1}$  (**65**) und  $6.4 \text{ cd A}^{-1} / 3.5 \text{ lm W}^{-1}$  (**66c**) gefunden (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Bauteil- und EL-Eigenschaften der OLED-Bauteile mit **65** und **66c** als phosphoreszierenden Emmitter.

	<b>65</b>	<b>66c</b>
$U_{\text{turn-on}}$ [V] (min. $10 \text{ cd m}^{-2}$ )	4.9	5.0
Stromeffizienz [ $\text{cd A}^{-1}$ ]		
@ $100 \text{ cd m}^{-2}$	3.7	6.4
@ $1000 \text{ cd m}^{-2}$	4.7	5.9
Maximum	4.8	6.4
Leistungseffizienz [ $\text{lm W}^{-1}$ ]		
@ $100 \text{ cd m}^{-2}$	3.3	2.0
@ $1000 \text{ cd m}^{-2}$	2.3	1.0
Maximum	2.1	3.5
Spannung @ $30 \text{ mA cm}^{-2}$ [V]	8.0	8.7
Luminanz @ $10 \text{ V}$ [ $\text{cd m}^{-2}$ ]	6400	3800
Emissionspeaks [nm] (rel. Int.)	465 (1.00), 494 (sh., 0.68)	465 (1.00), 494 (sh., 0.68)
$\text{CIE}_{x,y}$ @ $32 \text{ mA cm}^{-2}$	0.17, 0.38	0.17, 0.38

Bemerkenswerterweise sind die Wirkungsgrade bei den Bauteilen mit **66c** bei Luminanzen bis zu  $2000$  bzw.  $3000 \text{ cd m}^{-2}$  deutlich besser (Abbildung 56). Durch relativ geringe Effizienzabnahmen bei höheren Luminanzen zeigt sich eine stabile Ladungsträgerbalance in den Bauteilen mit einer zu vernachlässigbaren Triplett-Triplett-Auslöschung.

Die schmalen spektralen Halbwertsbreiten beider Spektren liegen bei  $65 \text{ nm}$ . Für beide Bauteile wurden ähnlich niedrige Einsatzspannungen von  $4.9 \text{ V}$  (**65**) und  $5.0 \text{ V}$  (**66c**) bei einer minimalen Luminanz von  $10 \text{ cd m}^{-2}$  gefunden. Die maximalen Luminanzen von  $14200 \text{ cd m}^{-2}$  (**65**) und  $10800 \text{ cd m}^{-2}$  (**66c**) wurden bei  $11.7$  bzw.  $12.7 \text{ V}$  gefunden. Bei höheren Spannungen wurde ein Luminanzabfall beobachtet, der sich auf eine Degradation der Bauteile zurückführen lässt.

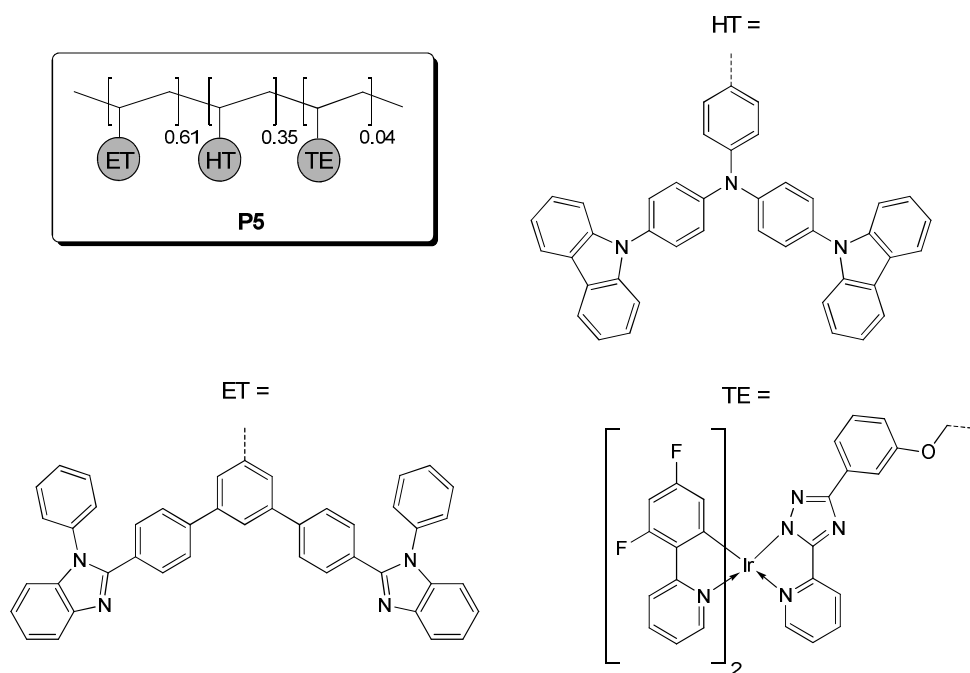


**Abbildung 56:** OLED-Kennlinien (oben) und Effizienzen in Abhängigkeit der Spannung (unten) der vakuumbeschichteten Bauteile mit den Emitttern **65** und **66c**.



### 5.5.2 Polymer-OLED

Mit den Ergebnissen der vakuumprozessierten Bauteile sollte untersucht werden, inwieweit es möglich ist, mit einer polymeren Einsicht-OLED die Leistungscharakteristiken der vakuumprozessierten OLEDs zu erreichen. Da sich gezeigt hat, dass TPBI und TCTA geeignete Matrizen für die Emmitter **65** und **66c** darstellen, wurde der polymerisationsfähige Komplex **83b** in einer freien radikalischen Polymerisation mit AIBN als Radikalstarter mit den Ladungstransportmonomeren **25** und einem polymerisationsfähigen TCTA-Derivat<sup>[107]</sup> polymerisiert.<sup>VIII</sup> Hierbei wurde das statistische Polymer **P5** (Abbildung 57) erhalten. Der Komplex **83b** wurde als Monomer ausgewählt, da sich bereits in den PL-Spektren aus Lösung gezeigt hat, dass die Emission von **83b** der von **65** entspricht, während **83a** eine bathochrom verschobene Emission gegenüber beiden Verbindungen aufweist.

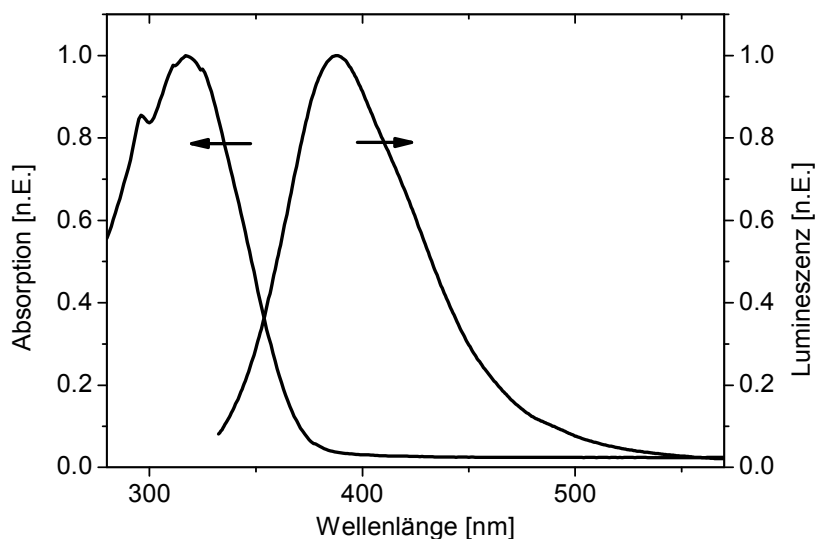


**Abbildung 57:** Zusammensetzung des statistischen Terpolymers **P5** mit Ladungstransport- und Emittereinheiten.

Durch die Monomer-Konzentrationen wurde ein Verhältnis von Elektronen- zu Lochtransporteinheiten von 2:1 und die Emmitter-Konzentration auf 8 Gew.-% vorgelegt. Die experimentelle Bestimmung der Polymer-Zusammensetzung ergab das in Abbildung 57 gezeigte Verhältnis, wobei 4 mol-% einer Emmitter-Konzentration von 6 Gew.-% entspricht.

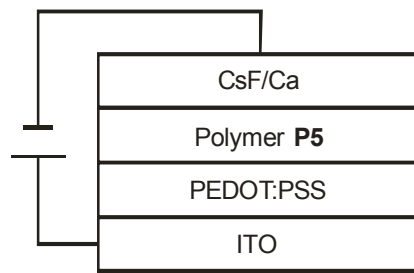
<sup>VIII</sup> Die Synthese und Charakterisierung (DSC- und GPC-Messungen sowie UV- und PL-Spektroskopie) des Polymers **P5** wurden am Fraunhofer IAP (Potsdam) durchgeführt.

Die Zusammensetzung wurde aus NMR-Daten und einer Elementaranalyse bestimmt. Der Iridium-Gehalt ergab sich aus einer ICP-OES-Messung (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) nach saurem Aufschluss.



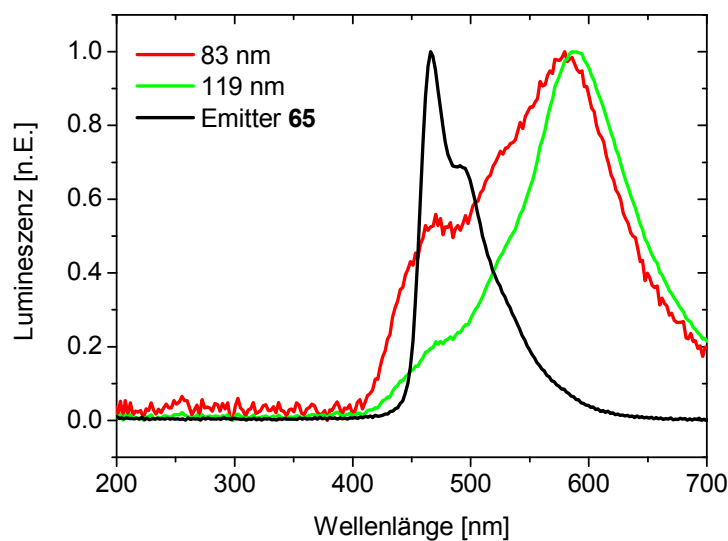
**Abbildung 58:** Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren von **P5** (gemessen als Lösungen in Chloroform, Anregungswellenlänge  $\lambda^{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ ).

Die Glasübergangstemperatur von **P5** wurde zu  $235 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bestimmt und liegt damit noch höher als die des Benzimidazol-Homopolymers **P3** ( $226 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Tabelle 4), auf das **P5** zu einem großen Teil beruht. Das Molekulargewicht  $M_n$  beträgt  $19300 \text{ g mol}^{-1}$  bei einem Polydispersitätsindex von 2.24, der wie **P1** und **P4** für eine freie radikalische Reaktion in einem zu erwartenden Bereich liegt.<sup>[111]</sup> Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren von **P5** sind in Abbildung 58 dargestellt. Da die längstwellige Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 317 \text{ nm}$ ) sehr intensiv ist, lässt sich erkennen, dass die Absorption des Polymers hauptsächlich durch seine Transporteinheiten bestimmt wird. Die längstwellige Absorptionskante mit  $3.36 \text{ eV}$  ist etwas niedriger als die von **P3** ( $3.46 \text{ eV}$ ) und liegt in einem Bereich, dem man für TCTA ( $3.3\text{--}3.4 \text{ eV}$ ) erwartet.<sup>[152]</sup> Ganz analog lässt sich das Emissionsverhalten des Polymers beschreiben, dessen Emissionsmaximum bei  $388 \text{ nm}$  ( $3.20 \text{ eV}$ ) liegt (Anregungswellenlänge  $\lambda^{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ ) und sich auf die Emission der Ladungstransporteinheiten zurückführen lässt. Da in verdünnten Lösungen nicht von einem Ladungstransfer der Transporteinheiten auf den Emitter ausgegangen werden kann, ist wegen der geringen Emitter-Konzentration dessen Emission nicht zu erkennen; die Fluoreszenz des ambipolaren Polymers dominiert.



**Abbildung 59:** Aufbau der polymeren Dioden mit **P5** als Funktionsschicht.

Das Polymer **P5** wurde als Chlorbenzol-Lösung auf ein mit PEDOT:PSS beschichtetes ITO-Substrat in Schichtdicken von 83 und 119 nm abgeschieden. Eine CsF/Ca-Kathode wurde anschließend durch Vakuumverdampfung aufgebracht und die PLED durch eine Silber-Schutzschicht abgeschlossen (Abbildung 59).<sup>IX</sup>

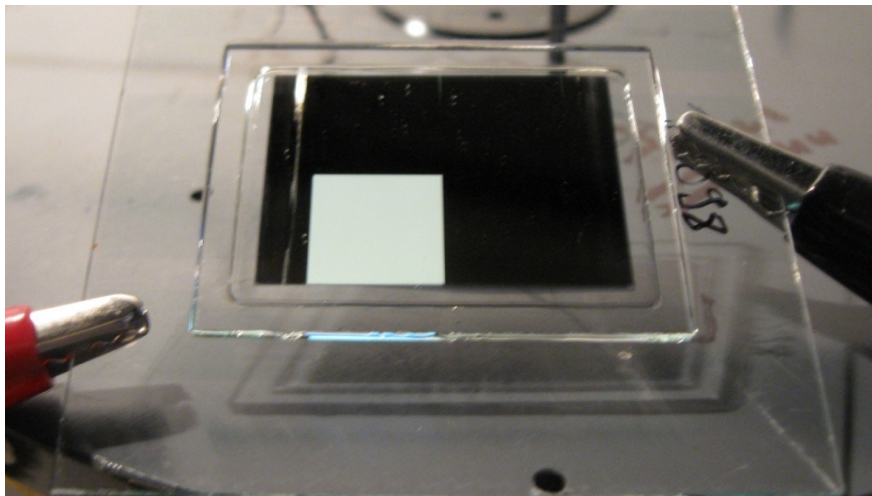


**Abbildung 60:** Normierte Elektrolumineszenz-Spektren (jeweils  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) der PLED-Bauteile mit **P5** und Vergleich zur EL-Emission des phosphoreszierenden Dotanden **65**.

Die Elektrolumineszenz-Spektren (Abbildung 60) der Bauteile, die bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  aufgenommen wurden, zeigen keine Emission im Bereich von 300–400 nm, weshalb zunächst ein vollständiger Energieübertrag von den Ladungstransport-Einheiten auf den phosphoreszierenden Dotanden angenommen werden kann. Zwar kann im EL-Spektrum eine Emission zwischen 400–500 nm beobachtet werden, die sich auf eine Emission der

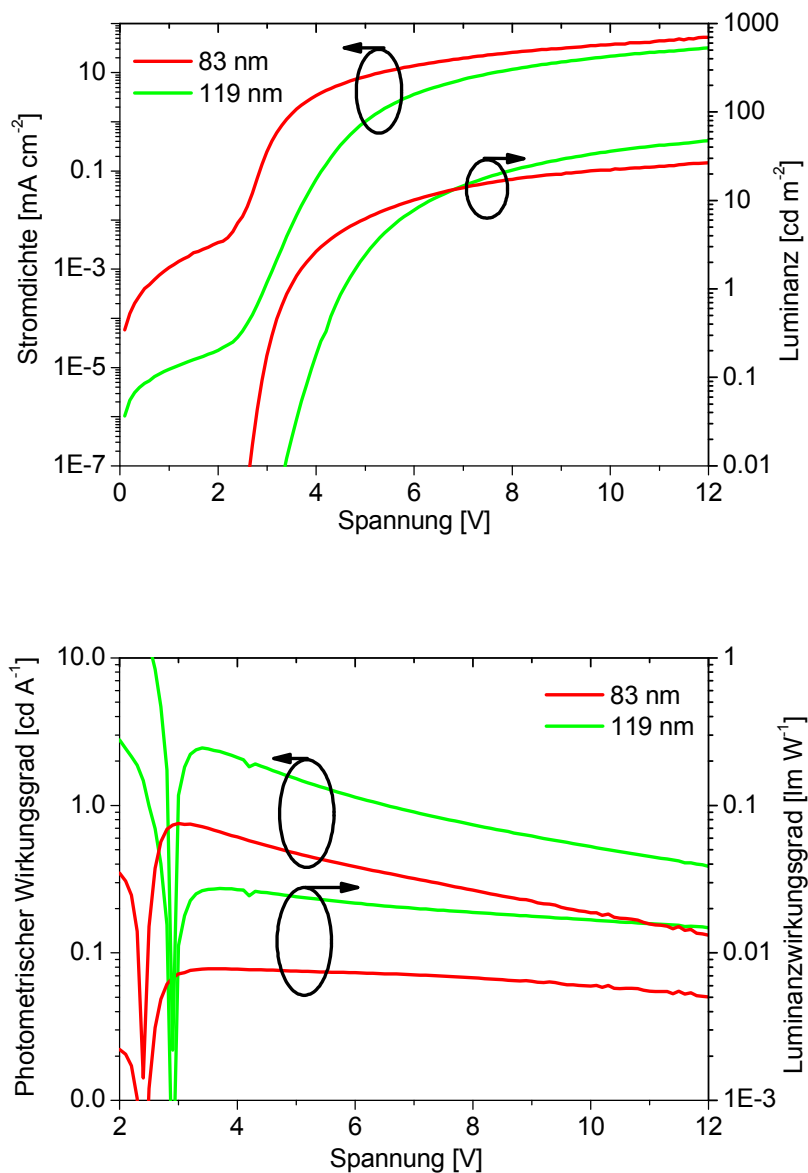
<sup>IX</sup> Die Prozessierung dieser Bauteile wurde am Fraunhofer IAP (Potsdam) durchgeführt.

Triplettemitter-Einheit zurückführen lässt (vgl. EL-Spektrum von **65** in Abbildung 60). Die breitbandige und deutlich intensivere Emission bei 500–700 nm mit einem Emissionsmaximum um 580 nm lässt sich jedoch nicht durch die intrinsischen Emissionen der Polymerseitenketten erklären. Durch die orange-roten Emissionsbanden ergeben sich für die beiden EL-Spektren CIE-Koordinaten von (0.40, 0.42) (83 nm) bzw. (0.48, 0.44) (119 nm), die im weißen bis orangefarbenen Bereich liegen. Dieses Verhalten der Dioden lässt sich auch an einem Foto eines Bauteils mit einer Polymerschichtdicke von 119 nm (Abbildung 61) erkennen, dessen Emission gelblich weiß erscheint.



**Abbildung 61:** Foto eines PLED-Bauteils mit **P5** als aktiver Schicht (119 nm Polymer-Schichtdicke).

In Abbildung 62 sind die Kennlinien der OLED mit **P5** sowie die Effizienzen in Abhängigkeit von der Spannung gezeigt. Die charakteristischen Daten sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Im Vergleich zu den vakuumprozessierten mehrschichtigen Bauteilen zeigen die polymeren Dioden deutlich schlechtere Effizienzen. Beispielsweise wurde lediglich eine maximale Stromeffizienz von  $0.27 \text{ cd A}^{-1}$  gefunden, während sich bei dem Bauteil mit dem Emitter **66c**  $6.4 \text{ cd A}^{-1}$  erzielen ließen (Tabelle 9). Desweiteren findet man bei den polymeren Bauteilen nur sehr geringe Leuchtdichten von nur  $36 \text{ cd m}^{-2}$ . Die Stromdichte-Spannungs-Kurven zeigen keine nennenswerten Leckströme, wohingegen jedoch nur geringe Ströme bei höherer Spannung gefunden werden (Abbildung 62). Dieser Befund lässt sich vermutlich auf eine schlechte Ladungsträgerinjektion oder ein nicht ausgewogenes Elektronen/Loch-Verhältnis im Bauteil zurückführen und erklärt damit auch die geringen Effizienzen der Bauteile.



**Abbildung 62:** OLED-Kennlinien (oben) und Effizienzen in Abhängigkeit der Spannung (unten) der Bauteile mit dem **P5** als aktiver Schicht.

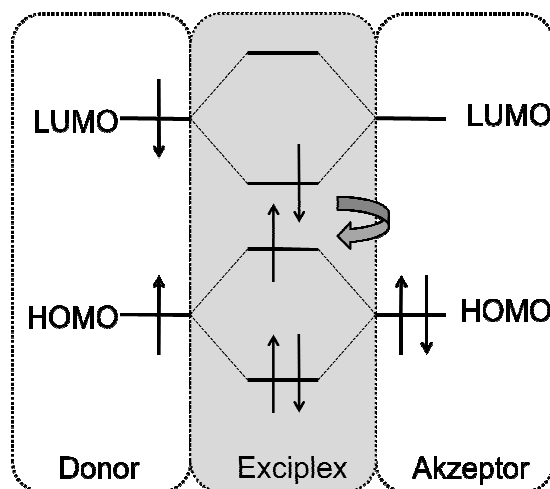
Aufgrund der vorliegenden Daten lässt sich annehmen, dass es sich bei der beobachteten Emission um eine Exciplex-Emission handelt. Als Excimer oder Exciplex bezeichnet man transiente Ladungstransfer-Komplexe, die sich zwischen einem angeregten Molekül und einem anderen Molekül im Grundzustand ausbilden. Der strahlende Zerfall des Elektronen-Loch-Paares resultiert in einer Emission, die im Vergleich der Emission der beteiligten Moleküle bathochrom verschoben (vgl. Abbildung 63) und häufig verbreitert ist.<sup>[153]</sup> Während ein Excimer (*excited dimer*) aus zwei gleichartigen Molekülen ausgebildet wird, bezeichnet der Begriff Exciplex (*excited complex*) einen angeregten Komplex aus zwei unterschiedlichen

Molekülen. Im Gegensatz zu anderen Verbindungen besitzen Excimere/Exciplexe keinen bindenden Grundzustand.

**Tabelle 10:** Bauteil- und EL-Eigenschaften der OLED-Bauteile mit **P5** als aktiver Schicht.

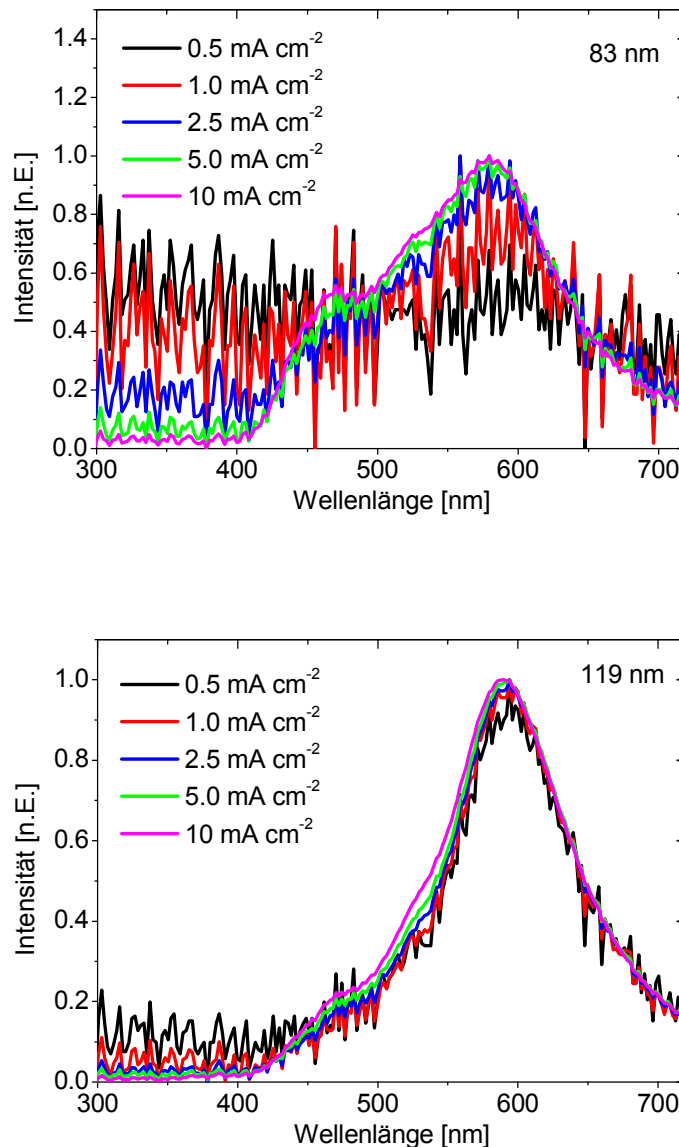
	83 nm	119 nm
$U_{turn-on}$ [V] (min. $10 \text{ cd m}^{-2}$ )	6.0	6.3
Stromeffizienz [ $\text{cd A}^{-1}$ ]		
@ $10 \text{ cd m}^{-2}$	0.07	0.21
@ $20 \text{ cd m}^{-2}$	0.06	0.19
Maximum	0.08	0.27
Leistungseffizienz [ $\text{lm W}^{-1}$ ]		
@ $10 \text{ cd m}^{-2}$	0.04	0.10
@ $20 \text{ cd m}^{-2}$	0.02	0.08
Maximum	0.08	0.24
Spannung [V]		
@ $10 \text{ mA cm}^{-2}$	5.4	7.7
@ $30 \text{ mA cm}^{-2}$	8.8	11.8
Luminanz @ 10 V [ $\text{cd m}^{-2}$ ]	22	36
$\text{CIE}_{x,y}$ @ $10 \text{ mA cm}^{-2}$	0.40, 0.42	0.48, 0.44

Exciplex/Excimer-Emissionen können dazu genutzt werden, beispielsweise alleine mit intrinsisch blau lumineszierenden Materialien andere Emissionsfarben und sogar eine weiße



**Abbildung 63:** Schematische Darstellung der strahlenden Emission eines Ladungstransfer-(CT-)Komplexes.

Emission zu generieren.<sup>[154–156]</sup> Ein Vorteil eines auf diese Weise generierten weiß ist die Tatsache, dass der Farbton relativ unabhängig von der angelegten Spannung ist.<sup>[156]</sup> Tatsächlich sind die EL-Spektren der Bauteile mit dem Polymer **P5** relativ unabhängig von der Stromdichte und damit verknüpft auch unabhängig von Spannung und Luminanz (Abbildung 64). Dieses Verhalten unterstützt die Annahme einer Exciplex-Bildung.



**Abbildung 64:** EL-Spektren der Bauteile mit **P5** in Abhängigkeit der Stromdichten.

Die Beobachtung, dass keine Emission der Ladungstransporteinheiten, jedoch der Emittereinheit gefunden wird, spricht dafür, dass zunächst ein vollständiger Ladungstransport nach dem DEXTER- bzw. FÖRSTER-Mechanismus auf die Iridium-Komplexeinheit erfolgt.<sup>[157]</sup>

Aufgrund der geringen Konzentration und der statistischen Verteilung in **P5** lässt sich annehmen, dass es zu keiner ausgerägten Aggregation von Emitter-Einheiten kommen kann, die zu einer Iridium-Excimer-Bildung führen würde. Zudem ist der sterische Anspruch der Iridium-Komplexeinheiten so hoch, dass eine Stapelung, wie sie beispielsweise von quadratisch planaren Platin-Komplexen beschrieben ist, unwahrscheinlich erscheint.<sup>[156]</sup> Vielmehr ist anzunehmen, dass die relativ flachen Transporteinheiten entlang der Polymerkette eine Anordnung annehmen können, die in Kombination mit einer Emitter-Einheit zu der Ausbildung eines Exciplex führen kann. Mit welcher Ladungstransporteinheit jedoch sich ein solcher Komplex ausbilden kann, kann nicht abschließend geklärt werden.



## 6 Zusammenfassung & Summary

Ausgehend von dem Benzimidazol-Strukturelement des häufig verwendeten Elektronentransport-Materials TPBI konnten eine Reihe von polymerisationsfähigen Monomeren synthetisiert werden, die eine Vinyl- bzw. Styrol-Funktionalität besitzen. Darunter gehören lineare (**10**, **11**, **18**), verzweigte 1,2-Diphenylbenzimidazole (**25**, **28**) und 1-Phenyl-2-thiophenylbenzimidazole (**36**, **39**). Die Verbindung **28** beinhaltet einen Triarylamin-Kern, der wegen seiner Lochtransportierenden Eigenschaften als zusätzliche Funktionalität ausgewählt wurde. Bei den Synthesen der Benzimidazole wurden SUZUKI-Kupplungen angewendet, um die aromatischen Gerüste aufzubauen. Die höchsten Ausbeuten und besten Reinheiten wurden erzielt, wenn die Vinyl-Gruppen im letzten Syntheseschritt über WITTIG-Reaktionen an den entsprechenden Aldehyden mit Methyltriphenylphosphoniumbromid eingeführt wurden. Desweiteren wurden verschiedene Referenzsubstanzen synthetisiert, die keine polymerisationsfähige Gruppe tragen. Die Verbindungen wurden vollständig durch NMR-, IR-, UV/Vis-Spektroskopie, Massen-Spektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert, um Struktur und Reinheit abzusichern. Von den Verbindungen **1**, **4**, **14**, **15** und **16** konnten Kristallstrukturen erhalten werden, die einen zusätzlichen Strukturbeweis darstellen.

Zur Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften der Benzimidazole, wurde die differenzielle Pulsvoltammetrie (DPV) angewendet sowie Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren analysiert. Die DPV wurde der Cyclovoltammetrie vorgezogen, da sich hier die Oxidations- und Reduktionspotenziale eindeutiger bestimmen ließen. Aus diesen Messungen konnten die HOMO/LUMO-Lagen und die elektronischen HOMO-LUMO-Abstände  $\Delta E^{\text{el}}$  erhalten werden. Letztere korrelierten sehr gute mit den optischen HOMO-LUMO-Abständen  $\Delta E^{\text{opt}}$ , die sich als längstwellige Absorption ergaben. Das Reduktionspotenzial, dass für TPBI zu  $-2.49$  V bestimmt wurde, wurde mit den Werten der synthetisierten Benzimidazole verglichen. Beispielsweise wurde für das Biphenyl-Derivat **15** ein Reduktionspotenzial von  $-2.52$  V ermittelt, das somit näherungsweise dem von TPBI entspricht. Die sukzessive Einführung von Methylgruppen in **15** führte schließlich zu einer Aufhebung der Konjugation der Biphenyl-Einheit, sodass das Reduktionspotenzial von **23** im Vergleich zu **15** um etwa  $0.2$  V erniedrigt ist. Eine Einführung von Fluor-Substituenten (Derivat **16**) beeinflusste das Reduktionspotenzial dagegen nicht bemerkenswert, während jedoch das Oxidationspotenzial merklich angehoben wurde. Eine Möglichkeit, das Reduktionspotenzial zu senken und um somit ein Material für einen möglicherweise besseren Elektronentransport maßzuschneidern, wurde mit den 1-Phenyl-2-thiophenylbenzimidazolen

geschaffen. Elektrochemisch konnte gezeigt werden, dass das triarylaminhaltige Material **28** eine ähnliche LUMO-Lage wie TPBI besitzt aber ein deutlich angehobenes HOMO-Niveau. Damit sollte sich **28** sowohl für den Elektronen- als auch Löchertransport eignen.

Die Polymere **P1–P4** wurden am Fraunhofer IAP (Potsdam) in einer freien radikalischen Polymerisation erhalten und zeigten hohe Molekulargewichte, wiesen hohe Glasübergangstemperaturen zwischen 183–226 °C auf und bildeten homogene Filme. Diese Polymere wurden auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht und mit Monomeren und Referenzverbindungen verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Grenzorbitale der Polymere den Einheiten ihrer Seitenketten entsprechen. In Filmen zeigten die Polymere im Vergleich zu ihren Lösungs-Spektren bathochrom verschobene Absorptions- und Emissionsbanden, die auf einer elektronischen Interaktion der Benzimidazol-Einheiten im Feststoff beruhen. Einschicht-Bauteile mit **P1–P4** als Elektronentransport-Materialien, bzw. im Fall von **P4** als alleinige Matrix, zeigten mit einem grün phosphoreszierenden Dotanden sehr hohe Stromeffizienzen bis zu  $38.5 \text{ cd A}^{-1}$  bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$  bei einem geringen Effizienzverlust zu höheren Luminanzen.

Diese Ergebnisse zeigen ein viel versprechendes Anwendungspotenzial der vorgestellten Benzimidazole als Transportmaterialien in PLEDs, um Bauteile mit hohen Effizienzen zu ergeben. Dabei erscheinen als potenzielle Anwendungsbereiche neben Einschicht-Bauteilen auch Multischicht-PLEDs, die sich beispielsweise durch Quervernetzung oder den Einsatz von orthogonalen Lösemitteln für die Prozessierung erzielen lassen.

Für das Ziel, Iridium-Komplexe mit einem polymerisationsfähigen Triazolyipyridin-Liganden herzustellen, wurden zunächst verschiedene Methoden zur Darstellung von Triazolyipyridinen an dem nicht funktionalisierten Derivat **46** evaluiert. Dabei wurde festgestellt, dass verschiedene Synthesewege jedoch in gleichen Gesamtausbeuten resultierten. Die Synthese von substituierten Triazolyipyridinen erfolgte daher auf den Syntheserouten, bei denen die Ausgangsverbindungen kommerziell verfügbar oder leichter herzustellen waren.

Da die polymerisationsfähige Gruppe über eine Ether-Bindung an den Komplex angeknüpft werden sollte, galt es zu untersuchen, ob und inwieweit Alkoxy-Funktionalitäten am Triazolyipyridin-Liganden einen Einfluss auf die Emissionscharakteristik eines Komplexes ausüben. Hierzu wurden zunächst die methoxyfunktionalisierten Liganden **58a–c** hergestellt, um sie dann mit den Chloro-Dimeren **40** und **41** umzusetzen. Die hierbei erhaltenen Iridium-Komplexe **66a–c** und **68a–c** wurden photophysikalisch untersucht und mit den unsubstituierten Komplexen **65** und **67** verglichen. Bei den unfluorierten Phenylpyridin-

Komplexen konnte kein anderes Emissions-Verhalten gefunden werden, was den Schluss nahe legt, dass Alkoxy-Gruppen im Allgemeinen zu keiner Veränderung der Emissionscharakteristik führen sollten. Im Gegensatz dazu wurde bei den fluorierten Phenylpyridin-Komplexen beobachtet, dass die Methoxy-Gruppe in *para*-Stellung am Phenylring des Sättigungsliganden zu einer Rotverschiebung der Farbkoordinaten führt und vermutlich auf einer unterschiedlichen Population der  $^3\text{LC}$ - und  $^3\text{MLCT}$ -Übergänge beruht. Demnach musste die polymerisationsfähige Einheit über eine andere Position am Triazolypyridin erfolgen, wobei die *meta*-Position am Phenylring synthetisch am leichtesten zugänglich erschien.

Da sich kein Triazolypyridin-Ligand direkt mit der polymerisationsfähigen Einheit herstellen ließ, die dann direkt mit Chloro-Dimeren hätten umgesetzt werden können, wurden zunächst die hydroxyfunktionalisierten Liganden **69a/b** mit **40** und **41** zu den Komplexen **80a/b** und **81a/b** umgesetzt. Die sich anschließende Veretherung dieser Verbindungen ergab die styrylfunktionalisierten Komplexe **83a/b** und **84a/b**. Dass sich dieses Synthese-Konzept auch auf andere Liganden-Systeme erweitern lässt, konnte mit der Darstellung des Chinoxalin-Komplexes **85** gezeigt werden. Die Untersuchungen des Emissionsverhaltens dieser Komplexe ergaben dieselben Ergebnisse, die mit den entsprechenden Methoxy-Derivaten erhalten wurden. Die Methoxy-Derivate waren somit geeignete Modellverbindungen.

Die synthetisierten Komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Als zusätzlicher Strukturbeweis konnten von den Komplexen **82** und **83b** Kristallstrukturen erhalten werden. Beide Komplexe wurden in ihrem *mer*-Isomer gefunden, was den Schluss nahe legt, dass die übrigen Komplexverbindungen ebenso diese Anordnung ihrer Liganden im Raum besitzen, da die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet wurden.

In vakuumprozessierten Bauteilen mit den Komplexen **65** und **66c** konnte gezeigt werden, dass bei einem Mehrschichtaufbau und Dotierung der Emitter in einer TPBI-TCTA-Doppelschicht Dioden mit einer Emission mit den CIE-Koordinaten von (0.17, 0.38) erhalten werden können. Die OLEDs wiesen Einsatzspannungen um 5 V und maximale Stromeffizienzen von  $4.8 \text{ cd A}^{-1}$  (**65**) bzw.  $6.4 \text{ cd A}^{-1}$  auf (**66c**), wobei die Dioden mit **66c** als Emitter bis zu einer Leuchtdichte von  $2000 \text{ cd m}^{-2}$  deutliche Effizienzsteigerungen gegenüber den Bauteilen mit **65** zeigten.

Die Überführung des Emitters **65** als polymerisationsfähiges Material **83b** in ein Terpolymer aus einem TCTA-ähnlichen Lochtransport-Monomer und dem Benzimidazol **25** als Elektronentransport-Einheit ergab das Polymer **P5**, dessen Elektrolumineszenz in

Einschicht-Bauteilen untersucht wurde. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich die Ausbildung einer breiten Emissionsbande um 500–700 nm, die auf eine Ausbildung eines Exciplexes zurückzuführen war. Dieses Ergebnis zeigte, dass für Dotanden mit einem größeren HOMO-LUMO-Abstand ein Mehrschichtaufbau unerlässlich ist.

Neben den Ladungstransportmaterialien konnte auch eine Reihe von funktionalisierten Emitttermaterialien mit unterschiedlichen Emissionsfarben entwickelt und deren Anwendung in organischen Leuchtdioden beispielhaft vorgestellt werden. Diese Arbeit stellt sicherlich nur einen kleinen Baustein auf dem Weg zu hocheffizienten und energiesparenden Beleuchtungs- und Displayanwendungen dar. Die Zukunft wird zeigen, welche Konzepte und Materialien sich schließlich durchsetzen werden.

So ist das Wesentliche einer Kerze nicht das Wachs,  
das seine Spuren hinterlässt, sondern das Licht.

Antoine de Saint-Exupéry

*Based on the benzoimidazole, a structural element of the common used electron-transporting material TPBI, a series of polymerisable monomers having either vinyl or styrene moieties was synthesised. Among these were linear (10, 11, 18), branched 1,2-diphenylbenzoimidazoles (25, 28), and 1-phenyl-2-thiophenylbenzoimidazoles (36, 39). Compound 28 contains a triarylamine core, which was chosen as an additional functionality because of its hole transporting properties. The aromatic frameworks of the benzoimidazoles were synthesised using the SUZUKI coupling reaction. Additionally, for the introduction of the vinyl-moiety in the last reaction step highest yields and best purities were achieved by using the WITTIG reaction between an aldehyde and methyltriphenylphosphonium bromide. Furthermore, different reference compounds with no polymerisable groups were also synthesised. All compounds were fully characterised by NMR, IR, UV/Vis spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analyses to proof structure and purity. Crystal structures of 1, 4, 14, 15, and 16 were also determined, representing additional structural proof.*

*Differential pulse voltammetry (DPV) was applied for the investigation of the benzoimidazoles' charge-transporting properties. This method was preferred to cyclic voltammetry because oxidation and reduction potentials can be determined more accurately. From these measurements the HOMO/ LUMO levels and the HOMO-LUMO gaps ( $\Delta E^{\text{el}}$ ) were determined. The latter were correlating in very good agreement with the optical HOMO-*

LUMO gaps ( $\Delta E^{\text{opt}}$ ) deriving from the long-wave absorption. The reduction potential for TPBI which was determined to be  $-2.49\text{ V}$ , which was also correlated with the corresponding values for the synthesised benzoimidazoles. For example, the reduction potential of the biphenyl derivative **15** was determined to be  $-2.52\text{ V}$  which is in close correlation to the potential of TPBI. The successive introduction of methyl groups in **15** led to a breakup of the conjugation within the biphenyl moiety, resulting in the decrease of the reduction potential of **23** by  $0.2\text{ V}$  in comparison to **15**. The introduction of fluorine substituents (derivative **16**) did not affect the reduction potential notably. However, the oxidation potential increased observably. With the synthesis of 1-phenyl-2-thiophenylbenzoimidazoles also a possibility of lowering the reduction potential was demonstrated. Eventually, it was electrochemically shown that the triarylamine containing compound **28** exhibited a LUMO level similar to TPBI, with a remarkably increased HOMO level. Thus, **28** seemed to be a proper material for both electron and hole transport.

The polymers **P1–P4** were prepared via free radical polymerisation at the Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research IAP (Potsdam, Germany). They exhibited high molecular weights, high glass transition temperatures ( $183\text{--}226\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), and formed homogenous films. The photophysical properties of these polymers were analysed in comparison to the behaviour of their monomers and reference compounds. It could be shown that the frontier orbitals of the polymers are correlating to their side chain moieties. Furthermore, the fabricated thin films of the polymers showed a red-shift in the absorption and emission bands, compared to the corresponding polymer solutions. This fact is correlated to electronic interactions of the benzoimidazole units in the solid state.

Single-layer devices with **P1–P4** as electron-transporting materials – and in case of **P4** as sole matrix – exhibited in conjunction with a green phosphorescent dopant very high current efficiencies up to  $38.5\text{ cd A}^{-1}$  at  $100\text{ cd m}^{-2}$  and a low efficiency roll-off for higher luminances.

The results demonstrate a promising application potential for the presented benzoimidazoles as transporting materials in PLEDs resulting in devices with high efficiencies. Along with the single-layered devices, multi-stacked PLEDs also appear as potential fields of application. These can be achieved e.g. by cross-linking or the application of orthogonal solvents for processing.

For the synthesis of triazolypyridines different protocols were applied to the synthesis of the non-functionalised derivative **46**. It was found that different synthetic pathways resulted in similar overall yields. Therefore, the functionalised triazolypyridines were synthesised via

*synthetic routes, in which the starting materials were commercially or easily available.*

*As the polymerisable group should be attached to the complex via an ether bonding, the influence of alkoxy functional groups at the triazolylpyridine on the emission characteristics of a complex had to be studied. For this the methoxy substituted ligands **58a–c** were synthesised and reacted with the chloro dimers **40** and **41**. The photophysical properties of the obtained iridium complexes **66a–c** and **68a–c** were compared to the unsubstituted complexes **65** and **67**. In case of the non-fluorinated phenylpyridine complexes no change in the emission behaviour was observed. This fact leads to conclude that alkoxy groups in general do not change the emission. On the contrary, in case of the fluorinated phenylpyridine complexes it was found that the methoxy group at para-position of the phenyl ring causes a red-shift in the colour coordinates. It is supposed that this fact is most likely caused by a different population of the  $^3\text{LC}$ - and  $^3\text{MLCT}$ -transitions. Thus, the polymerisable group had to be attached to another position at the triazolylpyridine ligand. The meta-position at the phenyl ring was chosen because of synthetic considerations.*

*The reactions of the hydroxy functionalised ligands **69a/b** with **40** and **41** gave the complexes **80a/b** and **81a/b**. The following etherification resulted in the styrene functionalised complexes **83a/b** and **84a/b**. This reaction sequence was chosen because the triazolylpyridine ligand could not be synthesised without making use of extensive protecting group chemistry. With the synthesis of the quinoxaline complex **85** it was shown that the introduced synthesis concept could also be applied to other ligand systems. Investigations on the emission behaviour of these complexes resulted in the same observations as for the methoxy substituted complexes. Thus, the methoxy derivatives were found to be proper model compounds.*

*The synthesised complexes were fully characterised by NMR spectroscopy and mass spectrometry. In addition, the crystal structures of complexes **82** and **83b** were determined. Both complexes were found as their mer-isomers. Because of identical reaction conditions for the complex syntheses it was suggested that the other complexes possess the same absolute configuration of their ligands.*

*With vacuum processed devices containing the complexes **65** and **66c** it could be shown that by fabricating a multi-stacked configuration and doping the emitter into a TPBI-TCTA double matrix resulted in emissions with the associated CIE coordinates (0.17, 0.38). The devices showed low turn-on voltages of about 5 V and maximum current efficiencies of  $4.8 \text{ cd A}^{-1}$  (**65**) and  $6.4 \text{ cd A}^{-1}$  (**66c**). For luminances up to  $2000 \text{ cd m}^{-2}$  the diode with **66c** as dopant exhibited notably higher efficiencies compared to the device with **65**.*

*Through the conversion of the emitter **65** to the polymerisable material **83b**, a TCTA*

*similar hole-transporting monomer, and benzoimidazole **25** as electron-transporting moiety the terpolymer **P5** could be synthesized. This polymer was used and characterised in a single-layer device. This device showed a broad emission band ranging from 500 to 700 nm, which was attributed to an exciplex formation. This result demonstrated that a multi-stacked configuration is necessary when dopants with greater HOMO-LUMO gaps are used.*

*Beside the charge-transporting materials a series of functionalised emitter materials with different emission colours were developed and their applications in organic light-emitting diodes were presented. The present thesis is a contribution to the ongoing research on the way to high efficient and power-saving display applications. The future will show us which concepts and materials will prevail.*

*The most important thing about a candle is not the wax,  
which leaves traces behind it, but the light.*

*Antoine de Saint-Exupéry*





## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Arbeitsmittel, Geräte und Techniken

**Reagenzien und allgemeine Arbeitsmethoden:** Alle Reagenzien, sofern nicht anders angegeben, wurden von den Firmen Aldrich, Acros und Fluka bezogen und so verwendet, wie sie erhalten wurden. Technische Lösemittel wurden nach Standardverfahren destilliert. Die über Molsieb gelagerten abs. Lösemittel wurden von der Fa. Fluka bezogen. Alle Reaktionen mit abs. Lösemitteln wurden in Schutzgas-Atmosphäre (Stickstoff) in zuvor unter Stickstoff ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. Sublimationen und Kugelrohrdestillationen wurden im Hochvakuum in einem Glasofen „Glass Oven B-585“ (Büchi) durchgeführt. **Chromatographie:** Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgelfolien „POLY-GRAM® SIL G/UV<sub>254</sub>“ (Macherey-Nagel) aufgenommen. Zur Flash-Säulenchromatographie (FC) wurde Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) „Kieselgel 60“ (Fluka) verwendet. **Schmelzpunkte** wurden mit einer Schmelzpunkt-Apparatur „Melting Point SMP3“ (Stuart) bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren aufgenommen und sind nicht korrigiert. **DSC-Messungen** wurden in Aluminium-Tiegeln bei einer Heizleistung von 10 K min<sup>-1</sup> an einem „DSC 20“ (Mettler) und einem „DSC 1 STAR® System“ (Mettler-Toledo) aufgenommen und wurden mit der Peakonset-Methode ausgewertet.

**NMR-Spektren:** Für Messungen, die am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt wurden, standen folgende Geräte zur Verfügung: Varian MercuryPlus 200, Bruker DRX-400, Bruker AV-3 und Bruker AV-2. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werte (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) für <sup>1</sup>H-Verschiebungen bzw. für <sup>13</sup>C-Verschiebungen gegen das jeweilige Lösemittel-Signal aufgeführt. Die Multiplizitäten sind mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und m = Multipllett angegeben. Die Anmerkung br. (breit) zeigt an, dass es sich um ein breites Signal handelt. Die Kopplungskonstanten *J* und *N* sind in Hz angegeben.<sup>[158]</sup> Die durch Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit den jeweils angegebenen Zuordnungen überein. Die einzelnen Signale wurden mittels 2D-NMR-Experimenten (H,H-COSY, HSQC, HMBC, NOESY) zugeordnet. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome zur Zuordnung der NMR-Signale entspricht im Allgemeinen nicht der IUPAC-Nomenklatur. **Massenspektren** wurden am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig an einem MAT 95 und einem MAT 95XLT (Finnigan) gemessen: niederaufgelöste EI (Elektronenstoßionisation, 70 eV), hochauflösende EI<sup>[159]</sup> mit *peak matching* Methode bei einer Auflösung von 10.000 und

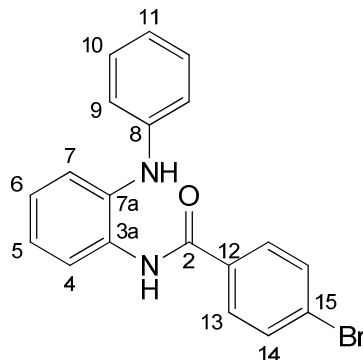
Perfluorkerosin (PFK) zur Kalibration, ESI Spannungen betrugen im positiven Messmodus 1.3–1.8 kV. **UV/Vis-Spektren** wurden am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig mit einem Cary 100 Bio (Varian) aufgenommen. Es wurden „Uvasolve“-Lösemittel (Merck) verwendet. Die dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{max}$  sind in  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  angegeben. **IR-Spektren** wurden am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig an einem Fourier-Transformations-IR-Spektrophotometer (FTIR) „ATR Diamant Tensor 27“ (Bruker) mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommen. Bei der Charakterisierung sind die wichtigsten Banden in  $\text{cm}^{-1}$  aufgeführt, wobei s = stark (*strong*), m = mittel (*medium*), w = schwach (*weak*) und br. = breite Banden bedeuten. vs = sehr stark (*very strong*) zeigt an, dass es sich hierbei, um eine sehr starke Bande handelt. **Elementaranalysen** wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig an einem „Vario EL“ (Elementar Co.) durchgeführt. **Photolumineszenz-Spektren** wurden an einem „SFM 25“ (Kontron Instruments) in Lösemitteln von spektroskopischem Grad durchgeführt.

**Differenzielle Pulsvoltammetrie (DPV)** wurde mit einem Potenziostaten  $\mu$ Autolab III (Metrohm) durchgeführt. Die Messzelle bestand aus einer Platin-Arbeits Elektrode (1 mm), einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode. Der Elektrolyt  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  wurde in abs. DMF bzw. abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, um eine 0.1 M Elektrolytlösung zu ergeben. Die Analyt-Konzentration wurde auf 1 mM eingestellt. Die Messungen erfolgten mit einem Schrittpotenzial von 10 mV und einer Modulationsamplitude von 100 mV. Unter diesen Bedingungen wurde das Oxidationspotenzial von Ferrocen gegen die Referenzelektrode zu 0.60 V (DMF) bzw. 0.47 V ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bestimmt.

**Kristallstrukturanalysen** wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt. Einkristalle wurden in Inertöl aufgenommen, auf einem Glasfaden im Kaltgasstrom fixiert und die Intensitäten auf verschiedenen Flächenzählern der Firmen Bruker bzw. Oxford Diffraction mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung gemessen. Strukturlösungen und –verfeinerungen wurden mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97<sup>[160]</sup> durchgeführt. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, alle anderen Atome anisotrop. Zur Berechnung der Wasserstoffatomlagen wurden idealisierte starre Gruppen (Methylgruppen) oder ein Reitermodell mit idealisierten Auslenkungsparametern benutzt. Im Fall von schwer ungeordneten Lösemittelmolekülen wurde gegebenenfalls im Anschluss an die Strukturverfeinerung die mathematische Methode SQUEEZE zur Entfernung der Moleküle angewendet.

## 7.2 Transportmaterialien

### 7.2.1 4-Brom-*N*-[2-(phenylamin)phenyl]benzamid (**4**)



Zu einer Lösung aus 4-Brombenzoylchlorid (**3**) (23.8 g, 109 mmol) in DMA (150 mL) wird *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin (**2**) (20.0 g, 109 mmol) langsam zugefügt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O (1.10 L) wird der ausgefallene Feststoff mit einem Büchnertrichter filtriert und mit Wasser und MeOH gewaschen. Der Feststoff wird getrocknet und aus einem Lösemittelgemisch (DMF/H<sub>2</sub>O 7:1) umkristallisiert, um **4** (37.8 g, 95 %) als hellbraune Kristalle mit einem Schmp. von 179–180 °C zu erhalten.<sup>X</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 9.77 (s, 1 H, NHCO), 7.85 (AA'BB', *N* = 8.6, 2 H, 13-H), 7.70 (AA'BB', *N* = 8.6, 2 H, 14-H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 7.8, <sup>4</sup>*J*<sub>4,6</sub> = 1.4, 1 H, 4-H), 7.47 (s, 1 H, NH), 7.30 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 1.3, 1 H, 7-H), 7.22–7.13 (m, 3 H, 6-, 10-H), 7.00 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 7.8, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.6, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 1.4, 1 H, 5-H), 6.93 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>9,10</sub> = 8.6, <sup>4</sup>*J*<sub>9,11</sub> = 1.1, 2 H, 9-H), 6.79 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>11,10</sub> = 7.5, <sup>4</sup>*J*<sub>11,9</sub> = 1.1, 1 H, 11-H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 164.6 (s, C-2), 143.9 (s, C-8), 137.0 (s, C-7a), 133.6 (s, C-12), 131.2 (d, C-14), 129.7 (d, C-13), 128.9 (d, C-10), 128.8 (s, C-3a), 126.3 (d, C-4), 126.0 (d, C-6), 125.1 (s, C-15), 121.4 (d, C-5), 119.8 (d, C-7), 119.5 (d, C-11), 116.6 (d, C-9).

<sup>X</sup> Die Synthese der Verbindung wurde bereits durch GE et al.<sup>[67]</sup> publiziert, jedoch nicht vollständig charakterisiert.

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 368/366 (23/28)  $[M]^{+\bullet}$ , 350/348 (52/68)  $[M-H_2O]^{+\bullet}$ , 349/347 (100/61)  $[M-H_2O, -H]^{+\bullet}$ , 268 (43), 267 (29), 185 (23), 183 (33), 182 (36).

**UV/Vis:**

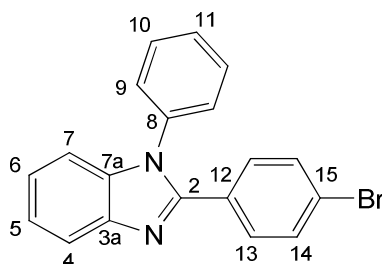
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 285 (14800, sh.), 243 (21200), 230 (26900)  $[CHCl_3]$ ;  
263 (17400, sh.), 239 (23300), 199 (57500), 193 (51400)  $[CH_3CN]$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3378 (w), 3269 (w), 3058 (w), 1641 (m), 1588 (m), 1525 (m), 1509 (m), 1479 (m), 1450 (m), 1423 (m), 1308 (s), 1260 (w), 1177 (w), 1108 (w), 1069 (w), 1009 (m), 914 (w), 883 (w), 837 (m), 744 (vs), 711 (m), 696 (s), 680 (m), 594 (w), 573 (w).

**C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O** (367.24): ber. C 62.14 H 4.12 N 7.63  
gef. C 62.18 H 4.12 N 7.63.

### 7.2.2 2-(4-Bromphenyl)-1-phenyl-1*H*-benz[d]imidazol (1)



Entsprechend Lit.<sup>[67]</sup> wird **4** (10.1 g, 27.5 mmol) 16 h in siedendem Eisessig (30 mL) gerührt. Das Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt und **1** (9.36 g, 98 %) als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 165–166 °C erhalten.<sup>XI</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  [ppm] = 7.90–7.86 (m, 1 H, 7-H), 7.55–7.46 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.46–7.41 (m, 4 H, 13-,

<sup>XIXI</sup> Die Synthese der Verbindung wurde bereits durch GE et al.<sup>[67]</sup> publiziert, jedoch nicht vollständig charakterisiert.

14-H), 7.36–7.32 (m, 1 H, 6-H), 7.32–7.21 (m, 4 H, 4-, 5-, 10-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 151.2$  (s, C-2), 142.9 (s, C-7a), 137.2 (s, C-3a), 136.7 (s, C-8), 131.5 (d, C-13/14), 130.8 (d, C-13/14), 130.0 (d, C-9), 128.9 (s, C-12), 128.8 (d, C-11), 127.4 (d, C-10), 124.0 (s, C-15), 123.6 (d, C-5), 123.2 (d, C-6), 119.9 (d, C-7), 110.5 (d, C-4).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 350/348 (23/28)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 349/347 (100/82)  $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$ , 268 (31)  $[\text{M}-\text{HBr}]^{+\bullet}$ , 267 (33).

**UV/Vis**:

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 299 (21500), 242 (18600), 231 (16200) [ $\text{CHCl}_3$ ];  
297 (21200), 234 (20000), 204 (59800), 193 (46700) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

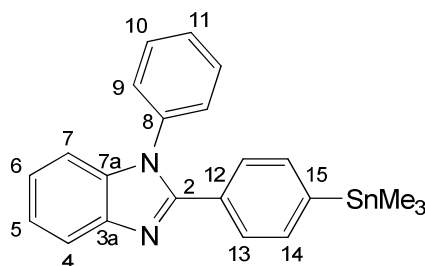
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3050 (w), 1593 (m), 1498 (m), 1467 (m), 1447 (s), 1404 (s), 1375 (m), 1323 (m), 1264 (m), 1195 (w), 1180 (w), 1106 (m), 1068 (m), 1009 (m), 974 (m), 930 (w), 828 (s), 764 (m), 740 (vs), 721 (m), 698 (s), 637 (w), 613 (m), 574 (m).

**$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_2$**  (349.22): ber. C 65.35 H 3.75 N 8.02

gef. C 65.40 H 3.65 N 7.79.

### 7.2.3 1-Phenyl-2-[4-(trimethylstannyl)phenyl]-1*H*-benz[d]imidazol (6)



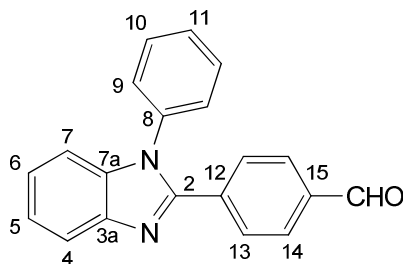
Zur Bromverbindung **1** (500 mg, 1.43 mmol) in abs. THF (30 mL) wird bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 10 min eine 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.03 mL, 1.72 mmol) zugefügt und 1 h bei gleicher Temperatur gerührt. Eine 1.0 M Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in THF (1.72 mL, 1.72 mmol) wird zugefügt. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen und rührt 20 h bevor  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) zugefügt und mit  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 50\text{ mL}$ ) extrahiert wird. Die org. Phase wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 50\text{ mL}$ ) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und von den Lösemitteln befreit, um **6** (518 mg, 84 %) als farblosen Feststoff zu ergeben.

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 7.92\text{--}7.85$  (m, 1 H),  $7.56\text{--}7.46$  (m, 5 H),  $7.45\text{--}7.39$  (m, 2 H),  $7.37\text{--}7.29$  (m, 4 H),  $7.28\text{--}7.22$  (m, 1 H), 0.27 (s, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

Aufgrund der Toxizität von Organozinn-Verbindungen<sup>[88]</sup> wurde auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet.

#### 7.2.4 4-(1-Phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)benzaldehyd (**7**)



a) Zu einer Mischung des Bromids **1** (7.00 g, 20.0 mmol) in abs. THF (80 mL) wird bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (15 mL, 24.1 mmol) getropft, sodass die Temperatur nicht ansteigt. Nach 1 h Rühren bei gleicher Temperatur wird abs. DMF (10 mL) zugefügt. Man lässt die Reaktionsmischung innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt 1 h unter Rückflussbedingungen. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird eine wässr. ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (100 mL) hinzugegeben und mit  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 100\text{ mL}$ ). Die vereinigten org. Phasen werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 100\text{ mL}$ ) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingengt. Das erhaltene Öl wird mittels FC (300 g  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $R_f = 0.69$ ) gereinigt, um **7** (4.50 g, 75 %) als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von  $154\text{--}156\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu ergeben.

b) Eine Lösung des Diamins **2** (1.00 g, 5.43 mmol) und 4-(Diethoxymethyl)benzaldehyd (**8**) (1.13 g, 5.43 mmol) in 2-Ethoxyethanol (10 mL) wird 22 h in der Siedehitze gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wird H<sub>2</sub>O (100 mL) zugefügt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingeengt. Zum erhaltenen Öl werden EtOAc (20 mL) und 4 N HCl-Lösung (20 mL) gegeben, wobei ein Feststoff ausfällt. Nach Neutralisation des Gemischs mit NaOH-Lösung werden EtOAc (100 mL) und H<sub>2</sub>O (100 mL) hinzu gefügt und die Phasen getrennt. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und vom Lösemittel befreit. Bei anschließender FC (200 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 1:1 → 1:5; *R<sub>f</sub>* = 0.62, 0.43, *n*-Hexan/EtOAc 1:1) eluiert zuerst der Aldehyd **7** (642 mg, 32 %), der als bräunlicher Feststoff erhalten wird und danach die Verbindung **9**, die nach Umkristallisation (EtOH) als leicht bräunlicher kristalliner Feststoff (86 mg, 3 %) erhalten wird.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 10.00 (s, 1 H, CHO), 7.93–7.90 (m, 1 H, 7-H), 7.81 (AA'BB', *N* = 8.5, 2 H, 14-H), 7.75 (AA'BB', *N* = 8.5, 2 H, 13-H), 7.56–7.50 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.39–7.25 (m, 5 H, 4-, 5-, 6-, 10-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 191.6 (d, CHO), 150.7 (s, C-2), 143.0 (s, C-7a), 137.4 (s, C-3a), 136.6 (s, C-8), 136.4 (s, C-15), 135.6 (s, C-12), 130.1 (d, C-9), 129.9 (d, C-13), 129.5 (d, C-14), 129.0 (d, C-11), 127.3 (d, C-10), 124.1 (d, C-5), 123.4 (d, C-6), 120.2 (d, C-7), 110.6 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 298 (81) [M]<sup>+</sup>, 297 (100) [M–H]<sup>+</sup>, 269 (20) [M–CHO]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 323 (21100), 241 (18600), 231 (14300) [CHCl<sub>3</sub>];  
317 (21900), 234 (20100), 203 (53700), 193 (52100) [CH<sub>3</sub>CN].

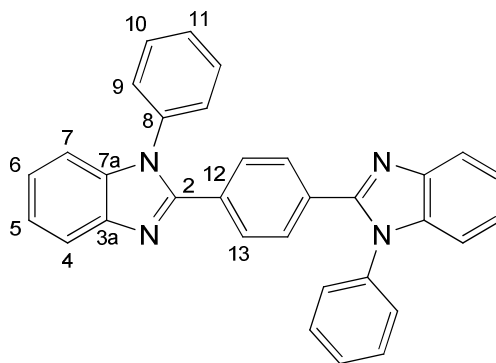
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3068 (w), 3026 (w), 2835 (w), 2740 (w), 1694 (s), 1609 (m), 1596 (m), 1572

(w), 1499 (m), 1480 (m), 1448 (m), 1419 (w), 1379 (m), 1325 (w), 1300 (m), 1280 (w), 1259 (w), 1208 (m), 1167 (m), 1108 (w), 1003 (w), 975 (w), 835 (s), 761 (s), 747 (vs), 697 (s), 682 (m), 614 (m), 578 (w).

**C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O** (298.34): ber. C 80.52 H 4.73 N 9.39  
 gef. C 80.51 H 4.67 N 9.39.

### 7.2.6 1,4-Bis(1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)benzol (**9**)



Die Verbindung **9** wird bei der Synthese von **7** (Vorschrift *b*) nach Umkristallisation (EtOH) als leicht bräunlicher kristalliner Feststoff (86 mg, 3 %) mit einem Schmp. von 289–292 °C erhalten.<sup>XII</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.87 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 0.9, <sup>5</sup>*J*<sub>7,4</sub> = 0.9, 2 H, 7-H), 7.52–7.43 (m, 10 H, 9-, 11-, 13-H), 7.34 (m, 2 H, 6-H), 7.31–7.23 (m, 8 H, 4-, 5-, 10-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 151.6 (s, C-2), 143.0 (s, C-7a), 137.2 (s, C-3a), 136.7 (s, C-8), 130.8 (s, C-12), 130.0 (d, C-9), 129.3 (d, C-13), 128.6 (d, C-11), 127.3 (d, C-10), 123.6 (d, C-5), 123.1 (d, C-6), 120.0 (d, C-7), 110.5 (d, C-4).

<sup>XII</sup> Die Verbindung wurde bereits durch WONG et al.<sup>[91]</sup> erwähnt, jedoch nicht charakterisiert.



**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 462 (100)  $[M]^{+\bullet}$ , 461 (80)  $[M-H]^{+\bullet}$ , 230 (19).

**UV/Vis:**

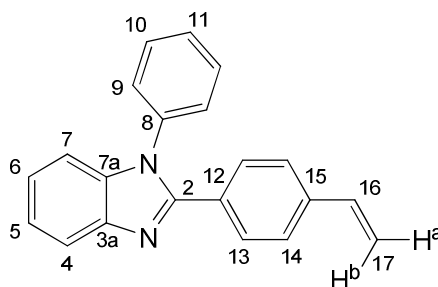
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 324 (36300), 242 (23200)  $[CHCl_3]$ ;  
321 (19000), 204 (50700)  $[CH_3CN]$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3060 (w), 3037 (w), 1593 (w), 1494 (m), 1470 (m), 1452 (m), 1410 (m), 1376 (m), 1318 (m), 1295 (w), 1264 (m), 1196 (w), 1121 (w), 1071 (w), 1017 (w), 1004 (w), 971 (w), 932 (w), 904 (w), 864 (m), 829 (m), 764 (m), 741 (vs), 694 (s), 628 (m), 615 (m), 588 (m).

**C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>** (462.54): ber. C 83.09 H 4.79 N 12.11  
gef. C 82.64 H 4.75 N 11.96.

#### 7.2.4 1-Phenyl-2-(4-vinylphenyl)-1*H*-benz[d]imidazol (**10**)



Zu einer Suspension von  $MePPh_3Br$  (7.04 g, 19.7 mmol) und  $KO-t-Bu$  (2.32 g, 20.7 mmol) in abs. THF (50 mL) wird bei 0 °C eine Lösung von **7** (2.94 g, 9.86 mmol) in abs. THF (50 mL) innerhalb 30 min getropft. Man lässt das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen und rührt 18 h. Nach Zugabe einer wässr. ges.  $NH_4Cl$ -Lösung (100 mL) und Extraktion mit  $CHCl_3$  ( $3 \times 100$  mL) werden die vereinigten org. Phasen getrocknet ( $MgSO_4$ ) und die Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mittels FC (150 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2/EtOAc$  20:1;  $R_f$  = 0.35) gereinigt und **10** (2.30 g, 79 %) als farbloses Pulver mit einem Schmp. von 170–171 °C erhalten.

$\delta$  [ppm] = 7.89 (d,  $J = 8.1$ , 1 H, 7-H), 7.56–7.45 (m, 5 H, 4-, 10-, 13-H), 7.36–7.31 (m, 5 H, 9-, 11-, 14-H), 7.29–7.22 (m, 2 H, 5-, 6-H), 6.68 (dd,  $^3J_{16,17b} = 17.5$ ,  $^3J_{16,17a} = 10.9$ , 1 H, 16-H), 5.77 (d,  $^3J_{17b,16} = 17.5$ , 1 H, 17-H<sup>b</sup>), 5.29 (d,  $^3J_{17a,16} = 10.9$ , 1 H, 17-H<sup>a</sup>).

$\delta$ [ppm] = 152.0 (s, C-2), 142.9 (s, C-7a), 138.5 (s, C-15), 137.2 (s, C-3a), 137.0 (s, C-8), 136.1 (d, C-16), 129.9 (d, C-10), 129.6 (d, C-13), 129.1 (s, C-12), 128.6 (d, C-4), 127.4 (d, C-9), 126.1 (d, C-14), 123.4 (d, C-5), 123.1 (d, C-11), 119.8 (d, C-7), 115.2 (t, C-17), 110.4 (d, C-6).

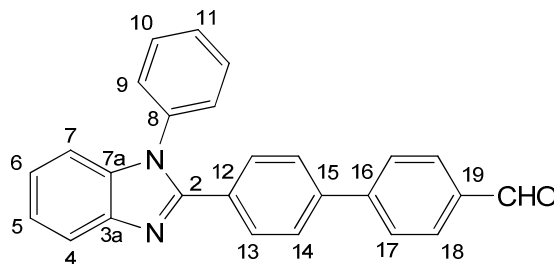
$$m/z (\%) = 371 (100) [M]^{\bullet+}, 370 (100) [M-H]^{\bullet+}.$$
$$\lambda_{max} \text{ [nm]} (\epsilon_{max}) = 314 (28300), 263 (114000), 239 (11300) [\text{CHCl}_3];$$

$$306 (27300), 260 (15900), 203 (52000), 192 (49600) [\text{CH}_3\text{CN}].$$
$$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3049 (\text{w}), 3004 (\text{w}), 1594 (\text{m}), 1561 (\text{w}), 1497 (\text{m}), 1475 (\text{m}), 1448 (\text{s}), 1408 (\text{m}),$$

$$1379 (\text{s}), 1323 (\text{m}), 1262 (\text{m}), 1188 (\text{w}), 1149 (\text{w}), 1107 (\text{w}), 1012 (\text{w}), 988 (\text{m}),$$

$$930 (\text{w}), 905 (\text{s}), 841 (\text{vs}), 761 (\text{s}), 740 (\text{s}), 699 (\text{s}), 647 (\text{m}), 601 (\text{m}).$$

<b>C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (296.37):</b>	ber.	C 85.11	H 5.44	N 9.45
	gef.	C 85.28	H 5.55	N 9.31.

7.2.5 4'-(1-Phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)biphenyl-4-carbaldehyd (**13**)

Eine Mischung aus Bromid **1** (10.0 g, 28.6 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (**14**) (Apollo Scientific, 5.16 g, 34.4 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (900 mg, 858 μmol), 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (40 mL) und DME (160 mL) werden 18 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (100 mL) zugefügt und mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und die Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird zweimal mittels FC (300 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1; *R<sub>f</sub>* = 0.70) gereinigt, um **13** (10.2 g, 95 %) als leicht gelben Feststoff mit einem Schmp. von 154–157 °C zu ergeben.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 10.04 (s, 1 H, CHO), 7.95–7.89 (m, 3 H, 7-, 18-H), 7.73 (AA'BB', *N* = 8.3, 2 H, 17-H), 7.69 (AA'BB', *N* = 8.7, 2 H, 13-H), 7.58 (AA'BB', *N* = 8.7, 2 H, 14-H), 7.55–7.49 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.38–7.33 (m, 3 H, 5-, 10-H), 7.31–7.23 (m, 2 H, 4-, 6-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 191.7 (d, CHO), 151.6 (s, C-2), 146.0 (s, C-16), 143.1 (s, C-7a), 140.4 (s, C-15), 137.4 (s, C-3a), 137.0 (s, C-8), 135.5 (s, C-19), 130.2 (d, C-18), 130.1 (s, C-12), 130.0 (d, C-9), 130.0 (d, C-13), 128.7 (d, C-11), 127.6 (d, C-17), 127.5 (d, C-10), 127.2 (d, C-14), 123.6 (d, C-6), 123.1 (d, C-5), 119.9 (d, C-7), 110.5 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 374 (57) [M]<sup>+</sup>, 373 (67) [M-H]<sup>+</sup>, 346 (98) [M-CO]<sup>+</sup>, 345 (100) [M-CHO]<sup>+</sup>, 343 (26) [M-CHO, -H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

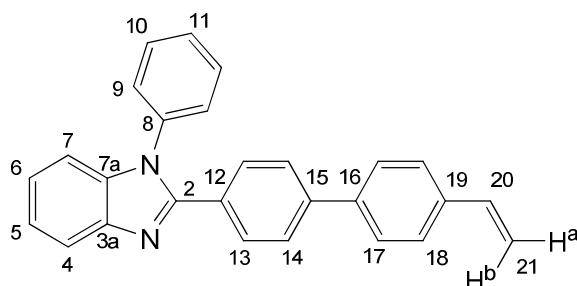
**UV/Vis:**

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 323 (42300), 280 (14800, sh.), 237 (9100) [ $\text{CHCl}_3$ ];  
 319 (37800), 205 (68000), 193 (57300) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3054 (w), 3036 (w), 2821 (w), 2728 (w), 1695 (s), 1603 (m), 1494 (m), 1477 (m),  
 1451 (m), 1426 (w), 1403 (w), 1380 (m), 1326 (w), 1309 (m), 1262 (m), 1218  
 (m), 1191 (m), 1172 (m), 1116 (w), 1002 (w), 974 (w), 844 (m), 819 (vs), 767 (s),  
 745 (s), 717 (m), 698 (s), 666 (w), 632 (w), 613 (m), 581 (w), 548 (w).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (374.43): ber. C 83.40 H 4.85 N 7.48  
 gef. C 83.85 H 4.89 N 7.20.

**7.2.6 1-Phenyl-2-(4'-vinylbiphenyl-4-yl)-1*H*-benz[*d*]imidazol (11)**

Bei 0 °C wird zu einer Mischung aus  $\text{MePPh}_3\text{Br}$  (5.73 g, 16.0 mmol) und  $\text{KO-}t\text{-Bu}$  (1.89 g, 16.8 mmol) in abs. THF (40 mL) **1** (3.00 g, 8.02 mmol) in abs. THF (20 mL) getropft und nach 1 h bei 0 °C für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird eine wässr. ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 mL) zugefügt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und die Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mittels FC (100 g  $\text{SiO}_2$ ,  $n\text{-Hexan/Et}_2\text{O}$  1:1;  $R_f = 0.33$ ) gereinigt und der erhaltene Feststoff mit kaltem EtOH gewaschen, um **11** (2.15, 72 %) als farbloses Pulver mit einem Schmp. von 187–188 °C zu ergeben.

$\delta$ [ppm] = 7.91 (ddd,  $^3J_{7,6} = 8.1$ ,  $^4J_{7,5} = 1.0$ ,  $^5J_{7,4} = 1.0$ , 1 H, 7-H), 7.65 (AA'BB',  $N = 8.7$ , 2 H, 13-H), 7.58–7.49 (m, 7 H, 10-, 11-, 14-, 17-H), 7.47 (AA'BB',  $N = 8.2$ , 2 H, 18-H), 7.39–7.33 (m, 3 H, 6-, 9-H), 7.31–7.23 (m, 2 H, 4-, 5-H), 6.74 (dd,  $^3J_{20,21b} = 17.6$ ,  $^3J_{20,21a} = 10.9$ , 1 H, 20-H), 5.79 (dd,  $^3J_{21b,20} = 17.6$ ,  $^2J_{21b,21a} = 0.8$ , 1 H, 21-H<sup>b</sup>), 5.28 (dd,  $^3J_{21a,20} = 10.9$ ,  $^2J_{21a,21b} = 0.8$ , 1 H, 21-H<sup>a</sup>).

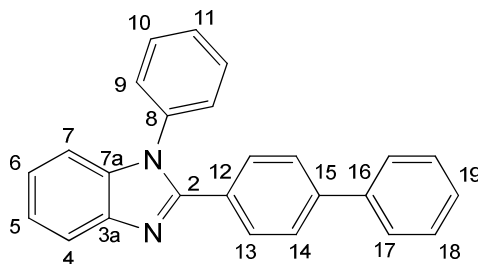
$\delta$ [ppm] = 152.0 (s, C-2), 142.7 (br. s, C-7a), 141.6 (s, C-15), 139.4 (s, C-16), 137.3 (s, C-3a), 137.1 (s, C-12), 137.0 (s, C-19), 136.3 (d, C-20), 130.0 (d, C-10), 129.8 (d, C-13), 128.7 (d, C-11), 128.6 (s, C-12), 127.5 (d, C-9), 127.1 (d, C-17), 126.7 (d, C-18), 126.7 (d, C-14), 123.4 (d, C-5), 123.1 (d, C-6), 119.7 (d, C-7), 114.2 (t, C-21), 110.5 (d, C-6).

$$m/z (\%) = 371 (100) [M]^+, 370 (100) [M-H]^+.$$
$$\lambda_{max} \text{ [nm]} (\varepsilon_{max}) = 321 (47000), 240 (13100) [\text{CHCl}_3];$$

$$315 (44100), 207 (67500), 193 (55000) [\text{CH}_3\text{CN}].$$
$$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3054 \text{ (w)}, 2977 \text{ (w)}, 1959 \text{ (m)}, 1494 \text{ (m)}, 1474 \text{ (m)}, 1448 \text{ (w)}, 1400 \text{ (m)}, 1375 \text{ (m)}, 1320 \text{ (m)}, 1261 \text{ (w)}, 1196 \text{ (w)}, 1145 \text{ (w)}, 1110 \text{ (w)}, 1073 \text{ (w)}, 991 \text{ (m)}, 913 \text{ (m)}, 825 \text{ (vs)}, 763 \text{ (m)}, 744 \text{ (s)}, 701 \text{ (s)}, 638 \text{ (m)}, 619 \text{ (m)}, 602 \text{ (m)}, 543 \text{ (w)}.$$

<b>C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (372.46):</b>	ber.	C 87.07	H 5.41	N 7.52
	gef.	C 86.95	H 5.48	N 7.33.

### 7.2.7 2-(Biphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (**15**)



Das Bromid **1** (2.00 g, 5.73 mmol) wird mit Phenylboronsäure (838 mg, 6.87 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (199 mg, 172 μmol) in 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (8 mL) und DME (32 mL) 3 h unter Rückflussbedingungen kräftig gerührt. Nach Abkühlen wird wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (50 mL) zugefügt. Nach 1 h fällt ein Feststoff aus, der filtriert und mit MeOH gewaschen wird, um **15** (1.46 g, 74 %) als farblose Blättchen mit einem Schmp. von 200–201 °C (Lit.<sup>[161]</sup> 173–175 °C) zu erhalten.<sup>XIII</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.90 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 0.9, <sup>5</sup>*J*<sub>7,4</sub> = 0.9, 1 H, 7-H), 7.65 (AA'BB', *N* = 8.6, 2 H, 13-H), 7.59–7.56 (m, 2 H, 17-H), 7.55–7.45 (m, 5 H, 9-, 11-, 14-H), 7.44–7.38 (m, 2 H, 18-H), 7.37–7.30 (m, 4 H, 6-, 10-, 19-H), 7.29–7.22 (m, 2 H, 4-, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 152.1 (s, C-2), 143.1 (s, C-7a), 142.0 (s, C-15), 140.1 (s, C-16), 137.3 (s, C-3a), 137.1 (s, C-8), 129.9 (d, C-9), 129.8 (d, C-13), 128.8 (d, C-18), 128.8 (s, C-12), 128.6 (d, C-11), 127.7 (d, C-19), 127.5 (d, C-10), 127.0 (d, C-17), 126.9 (d, C-14), 123.3 (d, C-5), 123.0 (d, C-6), 119.8 (d, C-7), 110.4 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 346 (73) [M]<sup>+</sup>, 345 (100) [M–H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis:**

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 309 (31700), 263 (16600) [CHCl<sub>3</sub>];  
306 (28500), 262 (15800), 204 (58700), 193 (53000) [CH<sub>3</sub>CN].

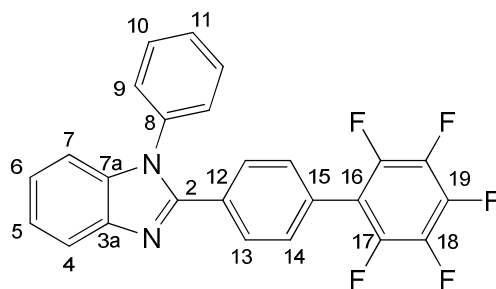
<sup>XIII</sup> Die Verbindung wurde bereits durch Pushkina et al.<sup>[161]</sup> beschrieben, jedoch nicht vollständig charakterisiert.

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3054 (w), 3013 (w), 1594 (m), 1494 (m), 1474 (m), 1444 (m), 1409 (m), 1376 (m), 1323 (m), 1310 (m), 1262 (m), 1202 (w), 1162 (w), 1108 (w), 1073 (w), 1002 (m), 841 (m), 765 (s), 744 (vs), 729 (s), 700 (s), 685 (s), 654 (m), 611 (m), 549 (m).

**C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>** (346.42):    ber.   C 86.68    H 5.24    N 8.09  
                                      gef.   C 86.27    H 5.23    N 8.06.

### 7.2.8 2-(2',3',4',5',6'-Pentafluorbiphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[d]imidazol (**16**)



Eine Mischung aus Bromid **1** (349 mg, 1.00 mmol), Pentafluorphenylboronsäure (**17**) (212 mg, 1.00 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (92 mg, 80 μmol), Ag<sub>2</sub>O (460 mg, 2.00 mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1.70 g) in abs. DMF (7 mL) wird 4 h unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird H<sub>2</sub>O (30 mL) zugefügt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit H<sub>2</sub>O (3 × 50 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und von den Lösemitteln befreit. Nach FC (100 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1; *R<sub>f</sub>* = 0.89) und langsamen Abdampfens der Lösemittel der vereinigten Produktfraktionen wird **16** (120 mg, 27 %) als gelbe Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.92–7.88 (m, 1 H, 7-H), 7.71 (AA'XX', *N* = 8.7, 2 H, 13-H), 7.57–7.47 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.40–7.32 (m, 5 H, 6-, 10-, 14-H), 7.31–7.23 (m, 2 H, 4-, 5-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 151.6, 143.0, 137.4, 136.9, 131.0, 130.14$  (br. d, C-14),  $130.02$  (d, C-9),  $129.97$ ,  
 $129.5$  (d, C-13),  $129.3, 128.8$  (d, C-11),  $127.5$  (d, C-10),  $127.4, 123.7$  (d, C-5),  
 $123.2$  (d, C-6),  $120.0$  (d, C-7),  $110.5$  (d, C-4).<sup>XIV</sup>

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = -143.31$  (dd,  $J = 22, 8, 2$  F),  $-155.19$  (d,  $J = 22, J = 21, 1$  F),  $-162.24$ –  
 $(-162.40)$  (m, 2 F).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) =  $436$  (66)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ ,  $435$  (100)  $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis**:

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) =  $307$  (28200),  $254$  (14900) [ $\text{CHCl}_3$ ];  
 $304$  (25700),  $202$  (64200),  $191$  (60500) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

**IR** (ATR):

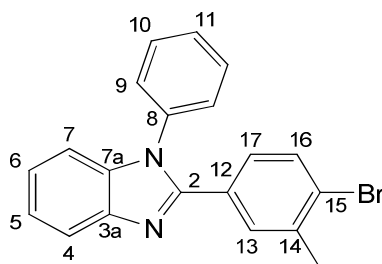
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $3061$  (w),  $1597$  (w),  $1564$  (w),  $1519$  (m),  $1481$  (s),  $1450$  (s),  $1409$  (m),  $1379$  (m),  
 $1321$  (w),  $1260$  (w),  $1190$  (w),  $1061$  (s),  $982$  (vs),  $860$  (s),  $841$  (m),  $763$  (s),  $751$   
(s),  $723$  (m),  $697$  (s),  $656$  (w),  $614$  (m),  $571$  (w).

**$\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{N}_2$**  (436.38):    ber.   C 68.81    H 3.00    N 6.42  
   gef.   C 69.00    H 3.06    N 6.28.

---

<sup>XIV</sup> Aufgrund der intensiven Fluor-Kopplungen konnten nicht alle Signale und Signalgruppen eindeutig zugeordnet werden und sind deshalb teilweise nur so aufgezählt, wie sie im Spektrum gefunden wurden.



7.2.9 2-(4-Brom-3-methylphenyl)-1-phenyl-1*H*-benz[d]imidazol (19)

Zu einer Lösung des Diamins **2** (7.89 g, 42.8 mmol) in DMF (100 mL) wird unter kräftigem Rühren langsam das Säurechlorid **20** (10.0 g, 42.8 mmol) hinzu gefügt. Nach 2 h Rühren in der Siedehitze wird die Reaktionslösung in H<sub>2</sub>O (300 mL) gegeben, wobei das Rohprodukt ausfällt. Dieses wird filtriert und in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> wird die Lösung eingengt und das Produkt mittels FC (200 g, *n*-Hexan/EtOAc 2:1; *R<sub>f</sub>* = 0.38) gereinigt, um **19** (10.5 g, 67 %) als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von 121–122 °C zu ergeben.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.89–7.86 (m, 1 H, 7-H), 7.63 (d,  $^4J_{13,17} = 2.1$ , 1 H, 13-H), 7.54–7.45 (m, 3 H, 10-, 11-H), 7.39 (d,  $^3J_{16,17} = 8.3$ , 1 H, 16-H), 7.36–7.21 (m, 5 H, 4-, 5-, 6-, 9-, 16-H), 7.04 (dd,  $^3J_{17,16} = 8.3$ ,  $^4J_{16,13} = 2.3$ , 1 H, 17-H), 2.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 151.4 (s, C-2), 142.9 (s, C-7a), 138.2 (s, C-14), 137.2, (s, C-3a), 136.8 (s, C-8), 132.1 (d, C-16), 131.7 (d, C-13), 129.9 (d, C-10), 129.0 (s, C-12), 128.7 (d, C-11), 127.8 (d, C-17), 127.4 (d, C-9), 126.5 (d, C-5), 123.5 (s, C-15), 123.1 (d, C-5), 119.8 (d, C-6), 110.4 (d, C-7), 22.8 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 364/362 (80/83) [M]<sup>+</sup>•, 363/361 (100/84) [M–H]<sup>+</sup>•, 282 (19) [M–HBr]<sup>+</sup>•, 281 (23) [M–Br, –H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>•.

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 300 (22100), 242 (19100) [CHCl<sub>3</sub>];

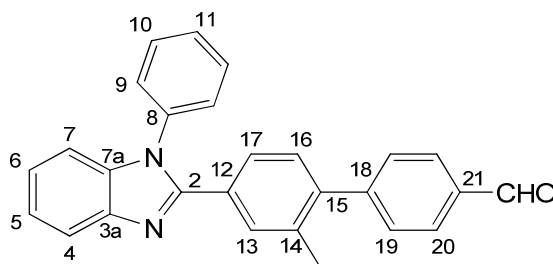
297 (20800), 238 (18800), 206 (56900), 191 (40200) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3053 (w), 2982 (w), 2948 (w), 2912 (w), 1594 (w), 1494 (m), 1448 (m), 1431 (m), 1410 (m), 1365 (m), 1319 (m), 1270 (m), 1113 (w), 1027 (m), 1006 (w), 886 (m), 830 (m), 798 (w), 759 (m), 738 (vs), 690 (s), 630 (m), 615 (w).

**C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>** (363.25): ber. C 66.13 H 4.16 N 7.71  
 gef. C 66.22 H 4.11 N 7.43.

### 7.2.10 2'-Methyl-4'-(1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)biphenyl-4-carbaldehyd (21)



Das Bromid **19** (4.00 g, 11.0 mmol) wird mit der Boronsäure **14** (1.98 g, 13.2 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (380 mg, 329 μmol) in 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) und DME (80 mL) 3 h unter Rückflussbedingungen kräftig gerührt. Nach Abkühlen wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (50 mL) zugefügt und mit CHCl<sub>3</sub> (7 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und von den Lösemitteln befreit. Nach FC (300 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 1:1; *R<sub>f</sub>* = 0.58) und Umkristallisation (EtOH) wird **21** (2.46 g, 58 %) als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 141–142 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 10.10 (s, 1 H, CHO), 7.94–7.89 (m, 3 H, 7-, 20-H), 7.72 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>13,17</sub> = 1.2, 1 H, 13-H), 7.57–7.49 (m, 3 H, 10-, 11-H), 7.48 (AA'XX', *N* = 8.2, 2 H, 19-H), 7.39–7.33 (m, 3 H, 6-, 9-H), 7.30–7.23 (m, 3 H, 4-, 5- 17-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>16,17</sub> = 8.0, 1 H, 16-H), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 191.9$  (d, CHO), 151.8 (s, C-2), 147.4 (s, C-18), 143.0 (s, C-7a), 141.5 (s, C-15), 137.3 (s, C-3a), 137.0 (s, C-8), 135.5 (s, C-12), 135.1 (s, C-21), 131.7 (d, C-13), 129.9 (d, C-10), 129.8 (d, C-19), 129.6 (d, C-20), 129.3 (d, C-16), 128.7 (d, C-11), 127.5 (d, C-9), 126.7 (d, C-5/17), 123.4 (d, C-5/17), 123.0 (d, 4), 119.8 (d, C-7), 110.4 (d, C-4), 20.3 (q,  $\text{CH}_3$ ).<sup>xv</sup>

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 388 (95)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 387 (100)  $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis**:

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 311 (31200), 245 (22800), 234 (21800), 232 (21900) [ $\text{CHCl}_3$ ];  
307 (31400), 240 (22100), 207 (64800), 192 (51000) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

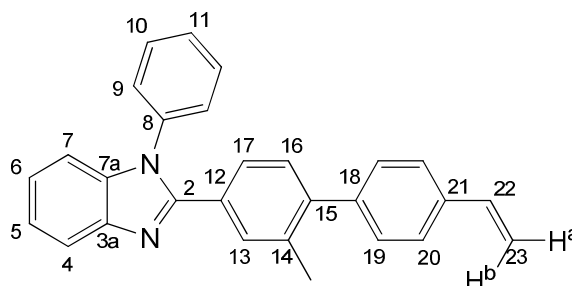
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3054 (w), 3028 (w), 3004 (w), 2820 (w), 2727 (w), 1699 (s), 1602 (s), 1571 (w), 1493 (m), 1450 (s), 1421 (m), 1408 (m), 1369 (m), 1315 (m), 1274 (m), 1204 (s), 1166 (m), 1003 (m), 893 (w), 839 (m), 816 (m), 801 (m), 772 (m), 740 (vs), 703 (s), 631 (w), 616 (m), 588 (w), 532 (w).

**$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$**  (388.46): ber. C 83.48 H 5.19 N 7.21

gef. C 83.04 H 5.27 N 7.00.

### 7.2.11 2-(2-Methyl-4'-vinylbiphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[d]imidazol (18)



<sup>xv</sup> Das Signal für C-14 ist im Spektrum verborgen.

MePPh<sub>3</sub>Br (3.67 g, 10.3 mmol) und KO-*t*-Bu (1.21 g, 10.8 mmol) werden in abs. THF (40 mL) bei 0 °C aufgeschlämmt. Eine Lösung des Aldehyds **21** (2.00 g, 5.15 mmol) in abs. THF (40 mL) wird während 30 min zugetropft und 1 h bei gleicher Temperatur gerührt. Eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (50 mL) wird zugefügt und das Gemisch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), eingengt und der Rückstand mittels FC (200 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 3:1; *R*<sub>f</sub> = 0.44) gereinigt. Nach Umkristallisation (EtOH) wird **18** (1.15 g, 58 %) als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 163–167 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.90 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 0.9, 1 H, 7-H), 7.69 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>13,17</sub> = 1.8, 1 H, 13-H), 7.56–7.45 (m, 3 H, 10-, 11-H), 7.44 (AA'BB', *N* = 8.1, 2 H, 20-H), 7.38–7.31 (m, 3 H, 9-, 6-H), 7.29–7.22 (m, 5 H, 4-, 5-, 17-, 19-H), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>16,17</sub> = 7.99, 1 H, 16-H), 6.74 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>22,23b</sub> = 17.6, <sup>3</sup>*J*<sub>22,23a</sub> = 10.9, 1 H, 22-H), 5.78 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>23b,22</sub> = 17.6, <sup>2</sup>*J*<sub>23b,23a</sub> = 0.8, 1 H, 23-H<sup>b</sup>), 5.27 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>23a,22</sub> = 10.9, <sup>2</sup>*J*<sub>23a,23b</sub> = 0.8, 1 H, 23-H<sup>a</sup>), 2.24 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 152.5 (s, C-2), 143.3 (s, C-7a), 142.9 (s, C-15), 140.9 (s, C-18), 137.7 (s, C-3a), 137.4 (s, C-8), 136.7 (d, C-22), 136.7 (s, C-21), 135.9 (s, C-14), 131.8 (d, C-13), 130.2 (d, C-10), 129.8 (d, C-16), 129.6 (d, C-19), 129.0 (s, C-12), 128.9 (d, C-11), 127.8 (d, C-9), 126.9 (d, C-17), 126.3 (d, C-20), 123.6 (d, C-5), 123.3 (d, C-6), 120.1 (d, C-7), 114.3 (t, C-23), 110.7 (d, C-4), 20.7 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 386 (100) [M]<sup>+</sup>, 385 (94) [M-H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 307 (35700), 240 (17600) [CHCl<sub>3</sub>];  
304 (35500), 207 (65600), 193 (53900) [CH<sub>3</sub>CN].

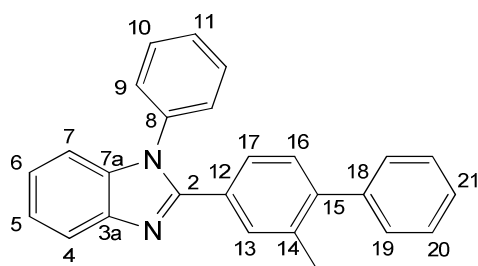
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3059 (w), 3035 (w), 2985 (w), 2959 (w), 2921 (w), 1593 (m), 1494 (m), 1478 (s), 1451 (s), 1391 (s), 1374 (m), 1319 (m), 1269 (m), 1200 (w), 1128 (w), 1112 (w),

1005 (m), 990 (m), 913 (m), 889 (m), 854 (m), 829 (s), 809 (w), 763 (m), 739 (vs), 700 (s), 633 (m), 616 (m), 579 (w).

**C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>** (386.49):   ber. C 87.01   H 5.74   N 7.25  
                                   gef. C 86.58   H 5.79   N 7.08.

### 7.2.12 2-(2-Methylbiphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (**22**)



Ein Gemisch aus Bromid **19** (500 mg, 1.38 mmol), Phenylboronsäure (201 mg, 1.65 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (47 mg, 41 μmol) wird in 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) und DME (20 mL) kräftig 15 h unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugefügt (50 mL) und das Gemisch mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und von den Lösemitteln befreit. FC (150 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 1:1; *R<sub>f</sub>* = 0.68) und vollständiges Abdampfen einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH ergibt **22** (375 mg, 75 %) als farblose Kristalle mit einem Schmp. von 149–150 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ[ppm] = 7.90 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 0.9, <sup>5</sup>*J*<sub>7,4</sub> = 0.9, 1 H, 7-H), 7.69 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>13,17</sub> = 1.9, 1 H, 13-H), 7.56–7.45 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.42–7.22 (m, 11 H, 4-, 5-, 6-, 10-, 17-, 19-, 20-, 21-H), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>16,17</sub> = 8.0, 1 H, 16-H), 2.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ[ppm] = 152.2 (s, C-2), 143.03, 142.99 (2s, C-7a, -15), 141.1 (s, C-18), 137.3 (d, C-3a), 137.1 (s, C-8), 135.6 (s, C-12), 131.4 (d, C-13), 129.9 (d, C-9), 129.6 (d, C-16), 129.0 (d, C-19), 128.7 (s, C-12), 128.6 (d, C-11), 128.1 (d, C-20), 127.5 (d, C-10), 127.0 (d, C-21), 126.5 (d, C-17), 123.2 (d, C-5), 122.9 (d, C-6), 119.8 (d, C-7),

110.4 (d, C-4), 20.4 (q, CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis:**

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 303 (26600), 247 (18200) [CHCl<sub>3</sub>];

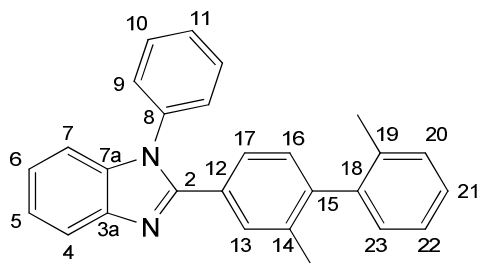
300 (26300), 246 (18700), 206 (60800), 193 (57000) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3053 (w), 3018 (w), 2964 (w), 2928 (w), 1595 (w), 1495 (m), 1451 (m), 1415 (w), 1372 (m), 1322 (m), 1269 (w), 1202 (w), 1073 (w), 1009 (w), 887 (w), 835 (w), 764 (s), 746 (s), 699 (vs), 660 (m), 637 (m), 616 (m), 568 (w).

**C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>** (360.45):    ber.   C 86.64    H 5.59    N 7.77  
                                      gef.   C 86.66    H 5.54    N 7.81.

**7.2.13 2-(2,2'-Dimethylbiphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (23)**



Eine Mischung aus Bromid **19** (500 mg, 1.38 mmol), Boronsäure **24** (225 mg, 1.65 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (48 mg, 41 μmol), 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (7 mL) und DME (21 mL) wird 1 d unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (30 mL) zugefügt und mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet und von den Lösemitteln befreit. Nach FC (100 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 3:1; *R<sub>f</sub>* = 0.46) und Kugelrohrdestillation im HV bei 300 °C wird **23** (185 mg, 36 %) als eine farblose Flüssigkeit erhalten, die zu einem glasartigen Feststoff erstarrt und einen Schmp. von 32 °C (DSC) besitzt.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 7.90$  (ddd,  $^3J_{7,6} = 8.05$ ,  $^4J_{7,5} = 0.9$ ,  $^5J_{7,4} = 0.9$ , 1 H, 7-H),  $7.67$  (dd,  $4J_{13,17} = 1.4$ ,  $^5J_{13,16} = 0.5$ , 1 H, 13-H),  $7.55\text{--}7.44$  (m, 3 H, 9-, 11-H),  $7.39\text{--}7.31$  (m, 3 H, 6-, 10-H),  $7.28\text{--}7.17$  (m, 6 H, 4-, 5-, 17-, 20-, 21-, 22-H),  $7.09\text{--}7.05$  (m, 1 H, 23-H),  $6.97$  (d,  $^3J_{16,17} = 7.9$ , 1 H, 16-H),  $2.01$  (s, 3 H, 19- $\text{CH}_3$ ),  $2.01$  (s, 3 H, 14- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 152.4$  (s, C-20),  $143.0$  (s, C-7a),  $142.9$  (s, C-15),  $140.7$  (s, C-18),  $137.3$  (s, C-3a),  $137.1$  (s, C-8),  $136.2$  (s, C-14),  $135.6$  (s, C-19),  $130.9$  (d, C-13),  $129.9$  (d, C-20),  $129.8$  (d, C-9),  $129.1$  (d, C-16),  $129.0$  (d, C-23),  $128.7$  (s, C-12),  $128.5$  (d, C-11),  $127.5$  (d, C-10),  $127.3$  (d, C-21),  $126.4$  (d, C-17),  $125.5$  (d, C-22),  $123.2$  (d, C-5),  $122.9$  (d, C-6),  $119.8$  (d, C-7),  $110.4$  (d, C-4),  $19.69$  (q,  $\text{CH}_3$ ),  $19.67$  (q,  $\text{CH}_3$ ).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) =  $374$  (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ ,  $373$  (98)  $[\text{M-H}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis**:

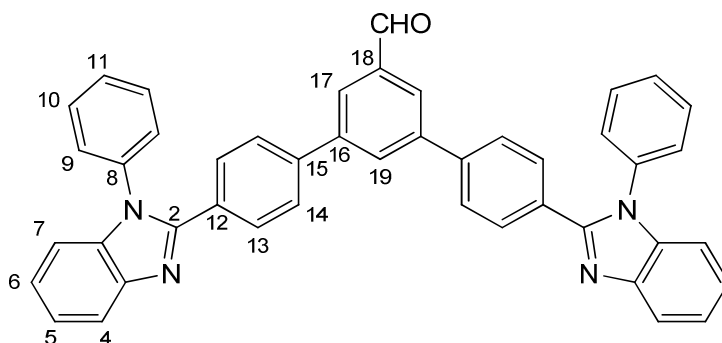
$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) =  $297$  (22700),  $236$  (sh., 20500),  $207$  (62200),  $192$  (63400) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ];  
 $299$  (23200),  $242$  (20100) [ $\text{CHCl}_3$ ].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] =  $3054$  (w),  $2949$  (w),  $2920$  (w),  $2858$  (w),  $1595$  (w),  $1498$  (m),  $1474$  (m),  $1450$  (m),  $1415$  (w),  $1370$  (m),  $1321$  (m),  $1266$  (m),  $1197$  (w),  $1007$  (m),  $887$  (w),  $835$  (m),  $760$  (s),  $742$  (vs),  $695$  (s),  $655$  (w),  $633$  (m).

**$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$**  (374.48): ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48  
gef. C 85.72 H 5.98 N 7.38.

### 7.2.14 3,5-Bis[4-(1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)phenyl]benzaldehyd (**26**)



Ein Gemisch aus 3,5-Dibrombenzaldehyd (**27**) (842 mg, 3.19 mmol), Boronsäure **5** (2.20 g, 7.02 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (74 mg, 64 μmol), 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (16 mL) und DME (100 mL) wird unter Sieden 16 h gerührt. Nach Abkühlen wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (150 mL) zugefügt und die Mischung mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird mittels FC (150 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 10:1→3:1; *R<sub>f</sub>* = 0.70 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 1:1) gereinigt und der erhaltene Feststoff einer Heißeextraktion (EtOH) unterzogen, um **26** als farblosen Feststoff (1.04 g, 51 %) mit einem Schmp. von 257–260 °C zu ergeben.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 10.11 (s, 1 H, CHO), 8.05–8.01 (m, 3 H, 17-, 20-H), 7.91 (br. d,  $^3J_{7,6} = 8.0$ , 2 H, 7-H), 7.70 (AA'BB', *N* = 8.5, 4 H, 13-H), 7.60 (AA'BB', *N* = 8.5, 4 H, 14-H), 7.57–7.47 (m, 6 H, 10-, 11-H), 7.38–7.33 (m, 6 H, 6-, 9-H), 7.30–7.23 (m, 4 H, 4-, 5-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 191.8 (d, CHO), 151.7 (s, C-2), 143.1 (s, C-7a), 141.8 (s, C-16), 140.3 (s, C-15), 137.6 (s, C-18), 137.4 (s, C-3a), 137.1 (s, C-8), 131.3 (d, C-20), 130.04 (d, C-13), 129.99 (d, C-14), 129.9 (s, C-12), 128.7 (d, C-11), 127.5 (d, C-9), 127.3 (d, C-17), 127.0 (d, C-14), 123.5 (d, C-5), 123.1 (d, C-5), 119.9 (d, C-7), 110.5 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 642 (100) [M]<sup>+</sup>, 641 (57) [M-H]<sup>+</sup>, 320 (44).



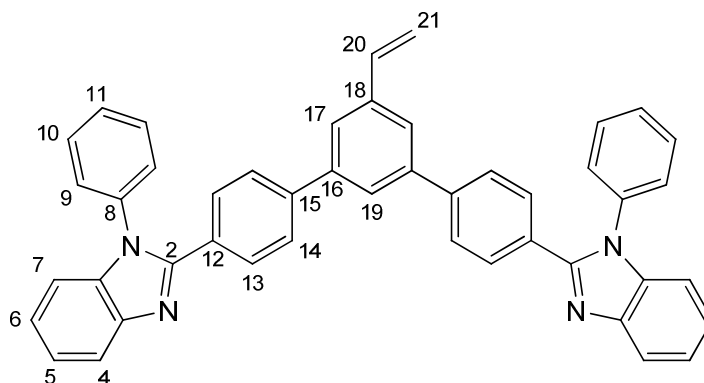
**UV/Vis:**

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 313 (59000), 250 (39700) [ $\text{CHCl}_3$ ];

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3051 (w), 2812 (w), 2734 (w), 1705 (m), 1596 (m), 1501 (m), 1486 (m), 1446 (m), 1383 (m), 1326 (w), 1306 (w), 1260 (w), 1172 (m), 1015 (w), 796 (w), 907 (w), 840 (s), 761 (s), 741 (s), 697 (vs), 669 (m), 641 (m), 615 (m), 571 (m), 548 (m).

**C<sub>45</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O** (642.75): ber. C 84.09 H 4.70 N 8.72  
 gef. C 83.86 H 4.63 N 8.34.

**7.2.15 3,5-Bis[4-(1-phenyl-1*H*-benz[d]imidazol-2-yl)phenyl]vinylbenzol (25)**

Zu einer Suspension aus  $\text{MePPh}_3\text{Br}$  (558 mg, 1.56 mmol) und  $\text{KO-}t\text{-Bu}$  (184 mg, 1.64 mmol) in abs. THF (10 mL) wird bei 0 °C eine Lösung von **26** (250 mg, 389  $\mu\text{mol}$ ) in abs. THF (5 mL) gegeben. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen und fügt nach 2 d eine wässr. ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (20 mL) hinzu und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 20$  mL). Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und von den Lösemitteln befreit. Reinigung des Rohprodukts mittels FC (100 g  $\text{SiO}_2$ ,  $n\text{-Hexan/EtOAc}$  1:1;  $R_f = 0.65$ ) und Konzentrieren der Produktfraktionen ergibt einen Feststoff, der filtriert und mit  $n\text{-Hexan}$  gewaschen wird, um **25** als farblose Mikrokristalle (173 mg, 69 %) mit einem Schmp. von 152–156 °C zu ergeben.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.91 (br. d,  $^3J_{7,6} = 8.1$ , 2 H, 7-H), 7.69–7.64 (m, 5 H, 13-, 21-H), 7.60–7.46 (m, 12 H, 9-, 11-, 14-, 17-H), 7.38–7.32 (m, 6 H, 4-, 10-H), 7.30–7.22 (m, 4 H, 5-, 6-H), 6.80 (dd,  $^3J_{19,20b} = 17.6$ ,  $^3J_{19,20a} = 10.9$ , 1 H, 19-H), 5.85 (d,  $^3J_{20b,19} = 17.5$ , 1 H, 20<sup>b</sup>-H), 5.33 (d,  $^3J_{20a,19} = 10.9$ , 1 H, 20<sup>a</sup>-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 152.0 (s, C-2), 143.1 (s, C-7a), 141.7 (s, C-15), 141.1 (s, C-12), 138.7 (s, C-18), 137.4 (s, C-3a), 137.1 (s, C-8), 136.5 (d, C-19), 129.9 (d, C-9), 129.8 (d, C-13), 129.2 (s, C-16), 128.6 (d, C-11), 127.5 (d, C-10), 127.0 (d, C-14), 125.4 (d, C-21), 124.4 (d, C-17), 123.4 (d, C-5), 123.0 (d, C-4), 119.9 (d, C-7), 114.9 (t, C-20), 110.4 (d, C-6).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 640 (78) [M]<sup>+</sup>, 639 (46) [M–H]<sup>+</sup>, 319 (44).

**HRMS** (EI): ber. 639.2549 für C<sub>46</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub> [M–H]<sup>+</sup>  
gef. 639.2535.

**UV/Vis**:

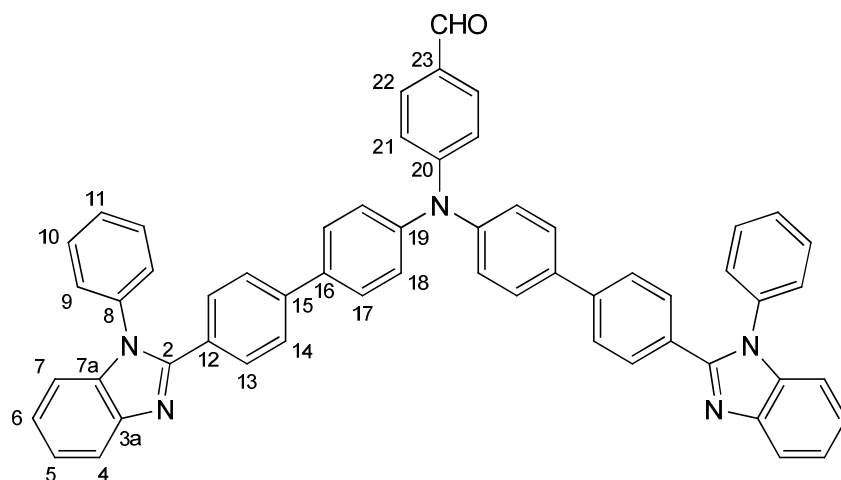
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 314 (57700), 244 (36500) [CHCl<sub>3</sub>];  
312 (54500), 239 (34500), 204 (89000), 193 (79900) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3038 (w), 2982 (w), 1726 (m), 1594 (m), 1496 (m), 1482 (m), 1449 (m), 1377 (m), 1323 (m), 1261 (m), 1193 (w), 1113 (w), 1047 (w), 982 (w), 908 (w), 840 (s), 745 (vs), 698 (s), 614 (m), 539 (w).

Eine zufrieden stellende **Elementaranalyse** konnte nicht erhalten werden.

### 7.2.16 4-{Bis[4'-(1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)biphenyl-4-yl]amino}benzaldehyd (**31**)



Eine Mischung aus **29** (5.00 g, 9.52 mmol), Boronsäure **5** (8.98 g, 28.6 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (220 mg, 190 μmol), 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (60 mL) und DME (200 mL) wurde 16 h in der Siedehitze gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (200 mL) zugefügt und die Mischung mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 200 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingeeengt. Die Rückstand wird mittels FC (500 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 1:1→1:2; *R<sub>f</sub>* = 0.48) gereinigt. Waschen mit heißem EtOH (50 mL) und Heißextraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1 (50 mL) ergibt bei Abkühlen auf Raumtemp. einen Feststoff, der filtriert wird, um **31** als gelben Feststoff (4.41 g, 57 %) mit einem Schmp. von 293 °C (Zers.) zu ergeben.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ[ppm] = 9.85 (s, 1 H, CHO), 7.90 (AA'XX', *N* = 8.0, 2 H, 13-H), 7.72 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.8, 2 H, 7-H), 7.66 (AA'BB', *N* = 8.6, 4 H, 22-H), 7.59–7.47 (m, 14 H, 10-, 11-, 14-, 17-H), 7.39–7.32 (m, 6 H, 6-, 9-H), 7.31–7.20 (m, 8 H, 4-, 5-, 18-H), 7.13 (AA'XX', *N* = 8.7, 2 H, 21-H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ[ppm] = 190.3 (d, CHO), 152.8 (s, C-20), 152.0 (s, C-2), 145.8 (s, C-19), 143.1 (s, C-7a), 140.9 (s, C-15), 137.4 (s, C-3a), 137.1 (s, C-12/16), 136.6 (s, C-10), 131.3 (d, C-22), 129.94, 129.92 (2d, 10-, 13-C), 128.9 (s, C-8), 128.6 (d, C-11), 128.3 (d, C-17), 127.5 (d, C-9), 126.5 (d, C-14), 126.2 (d, C-18), 123.4 (d, C-5), 123.1 (d,

C-6), 120.5 (d, C-21), 119.9 (d, C-7), 110.4 (d, C-4).<sup>XVI</sup>

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 809 (100)  $[M]^+•$ , 808 (31)  $[M-H]^+•$ , 404 (30).

**HRMS (EI):** ber. 809.3155 für  $C_{57}H_{39}N_5O$   $[M]^+•$

gef. 809.3184.

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 362 (62700), 305 (37800), 240 (40600), 232 (34800)  $[CHCl_3]$ .

**IR (ATR):**

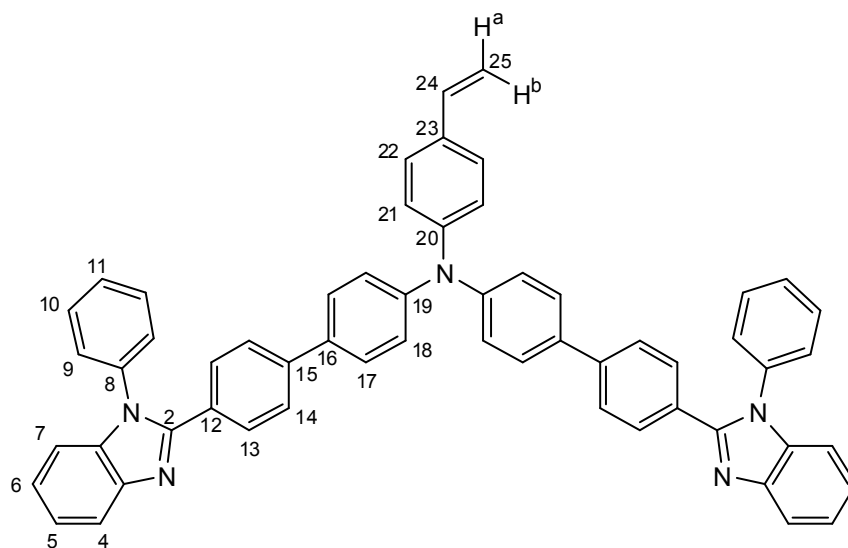
$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3065 (w), 3033 (w), 2827 (w), 2806 (w), 2737 (w), 1690 (m), 1591 (s), 1497 (s), 1472 (m), 1449 (m), 1379 (m), 1323 (s), 1279 (s), 1217 (m), 1165 (m), 1111 (w), 1002 (m), 925 (w), 822 (vs), 762 (m), 740 (s), 724 (m), 697 (s), 637 (w), 613 (m), 558 (m).

Eine zufrieden stellende **Elementaranalyse** konnte nicht erhalten werden.

---

<sup>XVI</sup> Ein Singulett ist im Spektrum verborgen.

### 7.2.17 4-{Bis[4'-(1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)biphenyl-4-yl]amino}benzaldehyd (**28**)



In der Siedehitze wird der Aldehyd **31** (500 mg, 617  $\mu\text{mol}$ ) in abs. THF (20 mL) gelöst. Eine Suspension aus  $\text{MePPh}_3\text{Br}$  (440 mg, 1.23 mmol) und  $\text{KO-}t\text{-Bu}$  (146 mg, 1.30 mmol) in abs. THF (20 mL) wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und die Aldehyd-Lösung zugefügt. Nach 16 h Rühren unter Rückflussbedingungen und Abkühlen auf Raumtemp. wird eine wässr. ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (50 mL) hinzu gegeben und mit  $\text{CHCl}_3$  ( $4 \times 50 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und von den Lösemitteln befreit. Der Rückstand wird mittels FC (500 g  $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/ $\text{EtOAc}$  1:1;  $R_f = 0.48$ ) gereinigt, um **28** (386 mg, 77 %) als gelbes Pulver mit einem Schmelztp. von 258–260  $^\circ\text{C}$  zu erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 7.90$  (br. d,  $^3J_{7,6} = 8.1$ , 2 H, 7-H), 7.63 (AA'BB',  $N = 8.6$ , 4 H, 13-H), 7.55–7.45 (m, 14 H, 10-, 11-, 14-, 17-H), 7.37–7.22 (m, 12 H, 4-, 5-, 6-, 9-, 22-H), 7.15 (AA'XX',  $N = 8.7$ , 4 H, 18-H), 7.08 (AA'XX',  $N = 8.6$ , 2 H, 21-H), 6.67 (dd,  $^3J_{24,25b} = 17.6$ ,  $^3J_{24,25a} = 10.9$ , 1 H, 24-H), 5.66 (d,  $^3J_{25b,24} = 17.6$ , 1 H, 25-H<sup>b</sup>), 5.18 (d,  $^3J_{25a,24} = 10.9$ , 1 H, 25-H<sup>a</sup>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 152.1$  (s, C-2), 147.1 (s, C-19), 146.8 (s, C-20), 143.1 (s, C-7a), 141.3 (s, C-15), 137.4 (s, C-3a), 137.1 (s, C-12), 136.1 (d, C-24), 134.4 (s, C-16), 132.8 (s, C-23), 129.9 (d, C-10), 129.8 (d, C-13), 128.6 (d, C-11), 128.4 (s, C-8), 127.8 (d, C-17),

127.5 (d, C-9), 127.2 (d, C-22), 126.3 (d, C-14), 124.4 (d, C-21), 124.3 (d, C-18),  
123.3 (d, C-5), 123.0 (d, C-6), 119.8 (d, C-7), 112.7 (t, C-25), 110.4 (d, C-4).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 807 (100)  $[M]^+\bullet$ , 806 (32)  $[M-H]^+\bullet$ , 402 (37).

**HRMS (EI):** ber. 806.3284 für  $C_{57}H_{39}N_5O$   $[M-H]^+\bullet$   
gef. 806.3280.

**UV/Vis:**

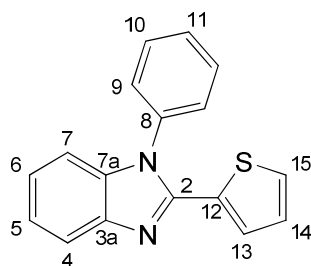
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 368 (66700), 302 (39500), 241 (41100), 232 (31400)  $[CHCl_3]$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3062 (w), 3032 (w), 1595 (s), 1500 (s), 1473 (s), 1449 (s), 1377 (m), 1322 (s),  
1278 (s), 1192 (w), 1180 (w), 1113 (w), 992 (w), 898 (w), 821 (s), 761 (m), 741  
(vs), 695 (s), 635 (w), 612 (m), 577 (w), 549 (w).

Eine zufrieden stellende **Elementaranalyse** konnte nicht erhalten werden.

### 7.2.18 1-Phenyl-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-benz[d]imidazol (**32**)



Zu einer Lösung des Säurechlorids **33** (11.5 g, 78.7 mmol) in DMA (100 mL) wird das Diamin **2** (14.5 g, 78.7 mmol) gegeben. Die Lösung lässt man 2 h unter Rückflussbedingungen rühren. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt ein Feststoff aus, der filtriert und mit  $H_2O$  und MeOH gewaschen wird, um **32** (19.4 g, 90 %) als grauen Feststoff mit einem

Schmp. von 124 °C zu erhalten.<sup>XVII</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.76–7.73 (m, 1 H, 7-H), 7.71–7.66 (m, 4 H, 10-, 11-, 15-H), 7.59–7.54 (m, 2 H, 9-H), 7.30 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7.8, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 7.8, <sup>4</sup>*J*<sub>6,4</sub> = 1.2, 1 H, 6-H), 7.24 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 7.3, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.3, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 1.2, 1 H, 5-H), 7.04–6.99 (m, 2 H, 4-, 14-H), 6.76 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 3.8, <sup>4</sup>*J*<sub>13,15</sub> = 1.16, 1 H, 13-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 146.7 (s, C-2), 142.3 (s, C-7a), 137.5 (s, C-3a), 135.8 (s, C-8), 132.2 (s, C-12), 130.3 (d, C-10), 129.9 (d, C-11), 129.4 (d, C-15), 128.3 (d, C-9), 127.9 (d, C-13), 123.3 (d, C-5), 122.8 (d, C-6), 118.9 (d, C-7), 110.1 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 276 (100) [M]<sup>+</sup>, 275 (80) [M–H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 323 (20000), 250 (9900), 233 (10000) [CHCl<sub>3</sub>];  
315 (19200), 243 (11100), 205 (42300), 191 (38600) [CH<sub>3</sub>CN].

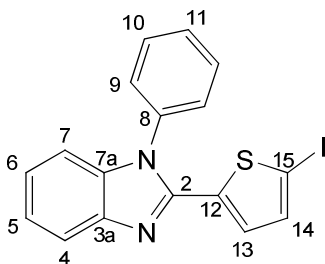
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3101 (w), 3051 (w), 3033 (w), 1593 (w), 1549 (w), 1497 (m), 1473 (w), 1450 (m), 1420 (m), 1388 (m), 1320 (w), 1284 (w), 1258 (w), 1225 (m), 1089 (w), 1072 (w), 1004 (w), 967 (w), 901 (w), 857 (m), 809 (m), 762 (w), 736 (s), 695 (vs), 610 (m), 569 (w).

**C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S** (276.36):   ber.   C 73.88    H 4.38    N 10.14    S 11.60  
                             gef.   C 73.56    H 4.44    N 10.10    S 11.45.

<sup>XVII</sup> Die Verbindung wurde bereits in folgendem Patent erwähnt: R. F. Burns, B. D. Gitter, J. A. Monn, D. M. Zimmerman, *Patent*, CA 2148053 A1, **1994**.

### 7.2.19 2-(5-Iodthiophen-2-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (**34**)



Zu der Thiophen-Verbindung **32** (2.00 g, 7.24 mmol) in abs. THF (30 ml) wird bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (5.51 mL, 8.81 mmol) getropft und 1 h bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Iod (1.84 g, 7.24 mmol) in abs. THF (10 mL) wird zum Gemisch hinzugefügt. Im Anschluss wird eine ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (50 mL) zugefügt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. extrahiert man mit  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 100\text{ mL}$ ) und trocknet die vereinigten org. Phasen ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Reinigung mittels FC (150 g,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  20:1;  $R_f = 0.57$ ) wird ein Öl erhalten, aus dem nach Zufügen von MeOH ein Feststoff kristallisiert, der filtriert und im HV getrocknet wird. **34** (1.58 g, 54 %) wird als leicht gelbliche Mikrokristalle mit einem Schmp. von  $151\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 7.84\text{--}7.81$  (m, 1 H, 7-H),  $7.63\text{--}7.58$  (m, 3 H, 9-, 11-H),  $7.43\text{--}7.39$  (m, 2 H, 10-H),  $7.31$  (ddd,  $^3J_{6,7} = 8.2$ ,  $^3J_{6,5} = 7.2$ ,  $^4J_{6,4} = 1.2$ , 1 H, 6-H),  $7.23$  (ddd,  $^3J_{5,4} = 8.2$ ,  $^3J_{5,6} = 7.2$ ,  $^4J_{5,7} = 1.1$ , 1 H, 5-H),  $7.07\text{--}7.04$  (m, 1 H, 4-H),  $7.05$  (d,  $^3J_{14,13} = 4.0$ , 1 H, 14-H),  $6.54$  (d,  $^3J_{13,14} = 4.0$ , 1 H, 13-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 146.2$  (s, C-2),  $142.8$  (s, C-7a),  $138.6$  (s, C-12),  $137.6$  (s, C-3a),  $137.5$  (d, C-14),  $136.0$  (s, C-8),  $130.2$  (d, C-9),  $129.8$  (d, C-11),  $129.4$  (d, C-13),  $128.2$  (d, C-10),  $123.6$  (d, C-5),  $123.2$  (d, C-6),  $119.6$  (d, C-7),  $110.2$  (d, C-4),  $77.8$  (s, C-15).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 401 (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 274 (17)  $[\text{M}-\text{HI}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis:**

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 332 (25300), 257 (9900), 236 (sh., 10100) [ $\text{CHCl}_3$ ];



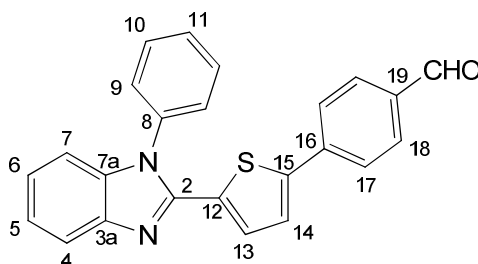
329 (25800), 256 (9600), 204 (sh., 39300), 192 (49700) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3056 (w), 1593 (m), 1558 (m), 1495 (m), 1474 (m), 1447 (m), 1413 (s), 1377 (m), 1324 (m), 1281 (w), 1250 (m), 1202 (w), 1189 (w), 1087 (w), 1070 (w), 1002 (w), 967 (w), 899 (w), 802 (s), 757 (s), 738 (vs), 693 (s), 613 (m), 554 (w).

**C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S** (402.25): ber. C 50.76 H 2.76 N 6.96  
gef. C 50.82 H 2.70 N 6.83.

### 7.2.20 4-[5-(1-Phenyl-1*H*-benz[d]imidazol-2-yl)thiophen-2-yl]benzaldehyd (**35**)



Ein Gemisch aus Iodid **34** (1.00 g, 2.49 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (**14**) (447 mg, 2.98 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (58 mg, 49.8 μmol), 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (20 mL) und DME (50 mL) wird 3 h unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (75 mL) zugefügt und mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 100 mL) extrahiert. Die Produktfraktionen ergeben nach FC (100 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 20:1; *R<sub>f</sub>* = 0.56) und Einengen ein Öl, das in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen wird. Nach Zugabe von MeOH und Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer, fällt ein Feststoff aus, der filtriert und getrocknet wird, um **35** (740 mg, 78 %) als gelben Feststoff mit einem Schmp. von 195–196 °C zu erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 9.98 (s, 1 H, CHO), 7.89–7.84 (m, 3 H, 7-, 18-H), 7.71 (AA'BB', *N* = 8.3, 2 H, 17-H), 7.65–7.61 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.49–7.44 (m, 2 H, 2 H, 10-H), 7.33 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 8.2, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>6,4</sub> = 1.2, 1 H, 6-H), 7.25 (<sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.0, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 1.2, 1 H, 5-H), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>14,13</sub> = 4.0, 1 H, 14-H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8.0, <sup>4</sup>*J*<sub>4,6</sub> = 1.2, 1 H,

4-H), 6.77 (d,  $^3J_{13,14} = 4.0$ , 1 H, 13-H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 191.3$  (d, CHO), 146.7 (s, C-2), 144.8, (s, C-15), 142.8 (s, C-7a), 139.2 (s, C-16), 137.8 (s, C-3a), 136.2 (s, C-8), 135.5 (s, C-19), 133.8 (s, C-12), 130.5 (d, C-18), 130.2 (d, C-9), 129.8 (d, C-11), 129.0 (d, C-13), 128.2 (d, C-10), 126.0 (d, C-17), 125.4 (d, C-14), 123.7 (d, C-5), 123.3 (d, C-6), 119.6 (d, C-7), 110.2 (d, C-4).

MS (EI):

$m/z$  (%) = 380 (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 379 (73)  $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$ .

UV/Vis:

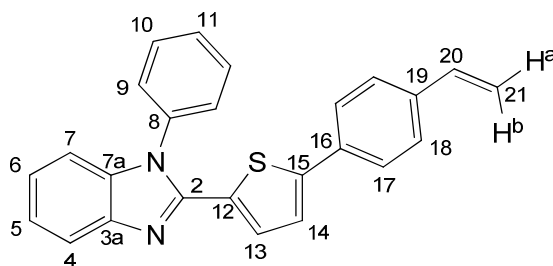
$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 377 (36100), 368 (35700), 275 (10900), 241 (13400)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
368 (13200), 273 (3700), 198 (19700), 193 (20400)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$   $[\text{cm}^{-1}] = 3033$  (w), 2822 (w), 2739 (w), 1693 (s), 1597 (s), 1552 (m), 1495 (m), 1478 (w), 1451 (m), 1427 (m), 1389 (m), 1321 (w), 1310 (w), 1285 (w), 1213 (m), 1166 (m), 1072 (w), 1051 (w), 1000 (w), 959 (w), 898 (w), 828 (m), 808 (vs), 764 (m), 742 (vs), 694 (s), 610 (m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (380.46):	ber.	C 75.77	H 4.24	N 7.36	S 8.43
	gef.	C 76.07	H 4.26	N 7.54	S 8.11.

### 7.2.21 1-Phenyl-2-[5-(4-vinylphenyl)thiophen-2-yl]-1*H*-benz[d]imidazol (36)



Eine Suspension aus MePPh<sub>3</sub>Br (936 mg, 2.62 mmol) und KO-*t*-Bu (309 mg, 2.75 mmol) wird 10 min in abs. THF (10 mL) bei Raumtemp. gerührt. Diese Suspension wird zu einer Lösung des Aldehyds **35** (500 mg, 1.31 mmol) in abs. THF (10 mL) gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird eine wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (20 mL) zugefügt und mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 20 mL) extrahiert. Die Lösung wird bis auf ein verbleibendes Öl eingeeengt. Nach Zugabe von MeOH (5 mL) fällt ein Feststoff, der filtriert und mit MeOH gewaschen wird, um nach Trocknung **36** (424 mg, 85 %) als gelbe Blättchen mit einem Schmp. von 179–181 °C zu ergeben.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.85 (ddd,  $^3J_{7,6} = 8.1$ ,  $^4J_{7,5} = 0.9$ ,  $^5J_{7,4} = 0.9$ , 1 H, 7-H), 7.63–7.59 (m, 3 H, 10-, 11-H), 7.53 (AA'BB',  $N = 8.4$ , 1 H, 17-H), 7.47–7.43 (m, 2 H, 9-H), 7.40 (AA'BB',  $N = 8.4$ , 2 H, 18-H), 7.31 (ddd,  $^3J_{6,7} = 8.1$ ,  $^3J_{6,5} = 7.2$ ,  $^4J_{6,4} = 1.2$ , 1 H, 6-H), 7.22 (ddd,  $^3J_{5,4} = 8.2$ ,  $^3J_{5,6} = 7.2$ ,  $^4J_{5,7} = 1.1$ , 1 H, 5-H), 7.09–7.05 (m, 2 H, 4-, 14-H), 6.71 (d,  $^3J_{13,14} = 4.0$ , 1 H, 13-H), 6.69 (dd,  $^3J_{20,21b} = 17.6$ ,  $^3J_{20,21a} = 10.9$ , 1 H, 20-H), 5.76 (dd,  $^3J_{21b,20} = 17.6$ ,  $^2J_{21b,21a} = 0.6$ , 1 H, 21-H<sup>b</sup>), 5.26 (dd,  $^3J_{21a,20} = 10.9$ ,  $^2J_{21a,21b} = 0.6$ , 1 H, 21-H<sup>a</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 147.2 (s, C-2), 146.6 (s, C-15), 142.9 (s, C-7a), 137.8 (s, C-3a), 137.4 (s, C-19), 136.4 (s, C-8), 136.1 (d, C-20), 132.9 (s, C-16), 131.6 (s, C-12), 130.2 (d, C-10), 129.6 (d, C-11), 128.9 (d, C-13), 128.3 (d, C-9), 126.8 (d, C-18), 125.9 (d, C-17), 123.4 (d, C-14), 123.3 (d, C-5), 123.1 (d, C-6), 119.4 (d, C-7), 114.3 (t, C-21), 110.0 (d, C-4).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 378 (100) [M]<sup>+</sup>, 377 (52) [M-H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 361 (37400), 292 (7000), 267 (10400), 240 (16500) [CHCl<sub>3</sub>];  
357 (40000), 289 (7500), 267 (10200), 192 (60400) [CH<sub>3</sub>CN].

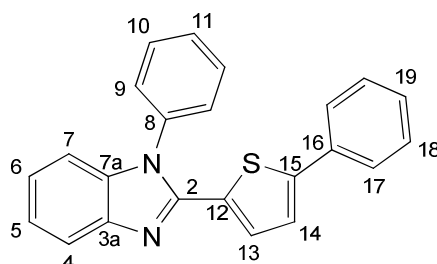
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3057 (w), 3011 (w), 2984 (w), 1592 (m), 1551 (w), 1493 (m), 1480 (m), 1452

(m), 1430 (m), 1388 (s), 1322 (m), 1238 (m), 1189 (w), 1120 (w), 1091 (m), 1072 (w), 988 (m), 913 (m), 839 (s), 804 (s), 746 (vs), 698 (s), 606 (m), 541 (m).

**C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S** (378.49):      ber.   C 79.33    H 4.79    N 7.40  
    gef.   C 78.93    H 4.90    N 7.05.

### 7.2.22 1-Phenyl-2-(5-phenylthiophen-2-yl)-1*H*-benz[d]imidazol (**37**)



Ein Gemisch aus Iodid **34** (200 mg, 497  $\mu$ mol), Phenylboronsäure (73 mg, 597  $\mu$ mol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (17 mg, 14.9  $\mu$ mol), 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (10 mL) und DME (40 mL) wird 2.5 h unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach Abkühlen fügt man wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (30 mL) hinzu und extrahiert mit CHCl<sub>3</sub> (3  $\times$  30 mL). Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingeeengt. Nach FC (50 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *R<sub>f</sub>* = 0.16) wird **37** (94 mg, 54 %) als farbloser mikrokristalliner Feststoff mit einem Schmp. von 168–169 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.86 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>7,6</sub> = 8.0, <sup>4</sup>*J*<sub>7,5</sub> = 1.2, <sup>5</sup>*J*<sub>7,4</sub> = 0.8, 1 H, 7-H), 7.65–7.60 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.60–7.55 (m, 2 H, 17-H), 7.50–7.44 (m, 2 H, 10-H), 7.40–7.27 (m, 4 H, 6-, 18-, 19-H), 7.23 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.1, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 1.1, 1 H, 5-H), 7.09 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>14,13</sub> = 4.0, 1 H, 14-H), 7.07 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8.1, <sup>4</sup>*J*<sub>4,6</sub> = 1.2, <sup>5</sup>*J*<sub>4,7</sub> = 0.8, 1 H, 4-H), 6.74 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 4.0, 1 H, 13-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 147.2 (s, C-2), 147.0 (s, C-15), 142.9 (s, C-7a), 137.8 (s, C-3a), 136.4 (s, C-8), 133.6 (s, C-16), 131.7 (s, C-12), 130.2 (d, C-9), 129.6 (d, C-11), 129.0 (d, C-18), 128.9 (d, C-13), 128.3 (d, C-10), 128.1 (d, C-19), 125.9 (d, C-17), 123.5 (d, C-14),

123.3 (d, C-5), 123.1 (d, C-6), 119.5 (d, C-7), 110.1 (d, C-4).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 352 (100)  $[M]^{\bullet+}$ , 351 (69)  $[M-H]^{\bullet+}$ .

**UV/Vis:**

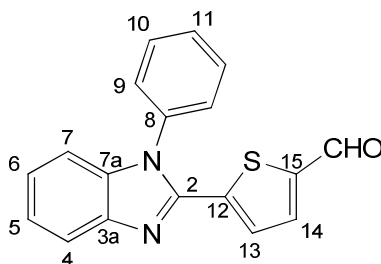
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 352 (29900), 265 (9400), 240 (13100), 234 (9600)  $[CHCl_3]$ ;  
345 (32600), 263 (9600), 196 (57600), 193 (60700)  $[CH_3CN]$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3068 (w), 3015 (w), 1593 (w), 1554 (w), 1495 (m), 1478 (w), 1434 (m), 1383 (m), 1324 (w), 1239 (w), 1097 (w), 1073 (w), 1002 (w), 900 (w), 806 (m), 772 (w), 746 (vs), 705 (m), 683 (m), 610 (w).

<b>C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S</b> (352.45):	ber. C 78.38	H 4.58	N 7.95	S 9.10
	gef. C 78.28	H 4.57	N 7.81	S 8.87.

### 7.2.23 5-(1-Phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)thiophen-2-carbaldehyd (38)



Bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird zu der Thiophen-Verbindung **32** (2.00 g, 7.24 mmol) in abs. THF (30 ml) eine 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (5.51 mL, 8.81 mmol) getropft und 1 h bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Abs. DMF (3 mL) wird zu der braunen Lösung gegeben. Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt das Gemisch 1 h unter Rückflussbedingungen. Nach Abkühlen wird zum Reaktionsgemisch eine wässr. ges.  $NH_4Cl$ -Lösung gegeben (100 mL) und mit  $CHCl_3$  ( $3 \times 100\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ( $MgSO_4$ ). Nach FC (150 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2/EtOAc$  1:1;  $R_f = 0.69$ ) fällt beim Einengen der

Produktfraktionen ein Feststoff aus, der filtriert, mit MeOH gewaschen und getrocknet wird. Das Produkt **38** (1.42 g, 65 %) wird als feinkristalliner gelber Feststoff mit einem Schmp. von 177 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 9.84 (s, 1 H, CHO), 7.88–7.85 (m, 1 H, 7-H), 7.65–7.60 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.56 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 4.1, 1 H, 14-H), 7.44–7.41 (m, 2 H, 10-H), 7.35 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 8.2, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>6,4</sub> = 1.2, 1 H, 6-H), 7.28 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.3, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 1.2, 1 H, 5-H), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 4.1, 1 H, 13-H), 7.11–7.08 (m, 1 H, 4-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 182.7 (d, CHO), 145.9 (s, C-2), 144.6 (s, C-12 oder C-15), 142.7 (s, C-7a), 141.1 (s, C-12 oder C-15), 137.9 (s, C-3a), 135.8 (d, C-14), 135.7 (s, C-8), 130.4 (d, C-9), 130.1 (d, C-11), 128.7 (d, C-13), 128.2 (d, C-10), 124.4 (d, C-5), 123.6 (d, C-6), 120.0 (d, C-7), 110.5 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 304 (100) [M]<sup>+</sup>•, 303 (48) [M–H]<sup>+</sup>•, 275 (28) [M–CHO]<sup>+</sup>•.

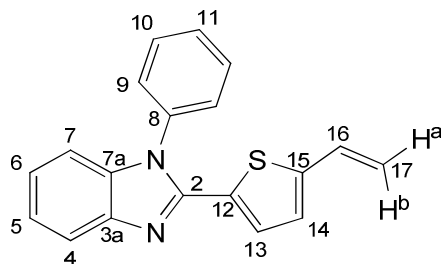
**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 360 (24100), 262 (8900), 240 (113000) [CHCl<sub>3</sub>];  
354 (24700), 266 (9100), 261 (9100), 205 (40300), 192 (46000) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3052 (w), 2828 (w), 1655 (vs), 1593 (m), 1497 (m), 1428 (m), 1385 (m), 1311 (m), 1284 (m), 1227 (s), 1210 (m), 1147 (w), 1074 (w), 1046 (w), 964 (w), 900 (w), 801 (m), 760 (m), 741 (s), 701 (m), 669 (m), 609 (w), 580 (w).

**C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS** (304.37):    ber.   C 71.03    H 3.97    N 9.20    S 10.54  
                                     gef.   C 70.83    H 4.05    N 9.56    S 10.25.

7.2.24 1-Phenyl-2-(5-vinylthiophen-2-yl)-1*H*-benz[d]imidazol (**39**)

Zu einer Lösung des Aldehyds **38** (1.00 g, 3.29 mmol) in abs. THF (10 mL) wird eine Suspension aus MePPh<sub>3</sub>Br (2.35 g, 6.57 mmol) und KO-*t*-Bu (775 mg, 6.91 mmol) in abs. THF (10 mL) gegeben. Nach 10 min. wird wässr. ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (30 mL) zugefügt und mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 30 mL) extrahiert. Die org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingengt. FC (100 g, SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 20:1; *R*<sub>F</sub> = 0.47) ergibt **39** (389 mg, 39 %) als leicht gelblichen Feststoff mit einem Schmp. von 96–101 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 7.85–7.82 (m, 1 H, 7-H), 7.61–7.57 (m, 3 H, 9-, 11-H), 7.44–7.40 (m, 2 H, 10-H), 7.30 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 8.2, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>6,4</sub> = 1.2, 1 H, 6-H), 7.21 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 8.2, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>5,7</sub> = 1.1, 1 H, 5-H), 7.06–7.03 (m, 1 H, 4-H), 6.73 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>14,13</sub> = 4.0, 1 H, 14-H), 6.70 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>16,17b</sub> = 17.3, <sup>3</sup>*J*<sub>16,17a</sub> = 10.8, 1 H, 16-H), 6.63 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 3.9, 1 H, 13-H), 5.60 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>17b,16</sub> = 17.3, 1 H, 17-H<sup>b</sup>), 5.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>17a,16</sub> = 10.8, 1 H, 17-H<sup>a</sup>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 147.1 (s, C-2), 145.4 (s, C-15), 142.8 (s, C-7a), 137.7 (s, C-3a), 136.3 (s, C-8), 131.1 (s, C-12), 130.1 (d, C-9), 129.6 (d, C-11), 129.3 (d, C-16), 128.3 (d, C-13), 128.2 (d, C-10), 126.2 (d, C-14), 123.3 (d, C-5), 123.0 (d, C-6), 119.5 (d, C-7), 115.0 (t, C-17), 110.0 (d, C-4).

**MS** (EI):

*m/z* (%) = 302 (100) [M]<sup>+</sup>, 301 (64) [M–H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 348 (26200), 265 (9900), 240 (11400), 233 (8400) [CHCl<sub>3</sub>];

345 (27600), 263 (9800), 191 (49000) [CH<sub>3</sub>CN].

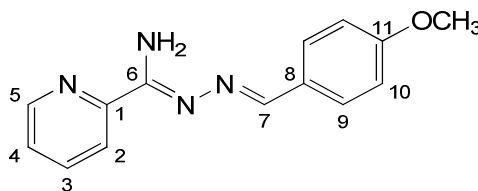
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3046 (w), 1614 (m), 1593 (m), 1533 (w), 1498 (m), 1444 (m), 1392 (s), 1332 (m), 1277 (m), 1256 (m), 1202 (m), 1095 (w), 1049 (w), 980 (m), 893 (s), 802 (s), 762 (m), 731 (vs), 699 (vs), 630 (m), 616 (m), 582 (m).

**C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S** (302.39):      ber.   C 75.47    H 4.67    N 9.26  
    gef.   C 75.43    H 4.73    N 9.24.

## 7.3 Liganden

### 7.3.1 (2*Z*,*N'**E*)-*N'*-(4-Methoxybenzyliden)picolinhydrazonamid (**60a**)



Zu einer Lösung des Hydrazonamids **49** (5.00 g, 36.7 mmol) in abs. EtOH (80 ml) wird *p*-Anisaldehyd (**59a**) (5.00 g, 36.7 mmol) in abs. EtOH (20 ml) gegeben und bei Raumtemp. 1 d gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird filtriert und mit kaltem EtOH gewaschen. Das Produkt **60a** wird als gelbe Mikronadeln (7.63 g, 82 %) mit einem Schmp. von 114–116 °C erhalten.<sup>XVIII</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 8.60 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5,4</sub> = 4.8, <sup>4</sup>*J*<sub>5,3</sub> = 1.7, <sup>5</sup>*J*<sub>5,2</sub> = 0.9, 1 H, 5-H), 8.52 (s, 1 H, 7-H), 8.37–8.28 (m, 1 H, 2-H), 7.83–7.72 (m, 3 H, 3-, 9-H), 7.36 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>4,3</sub> = 7.5, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 4.8, <sup>4</sup>*J*<sub>4,2</sub> = 1.2, 1 H, 4-H), 6.94 (AA'XX', *N* = 8.8, 2 H, 10-H), 6.51 (br. s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>XVIII</sup> Die Verbindung wurde bereits in folgender Veröffentlichung erwähnt: D. C. Billington, M. D. Coleman, J. Ibiabuo, P. A. Lambert, D. L. Rathbone, K. J. Tims, *Drug Des. Discovery* **1998**, 15, 269–275.



**$^{13}\text{C}$  NMR** (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 161.6$  (s, C-11),  $156.9$  (s, C-6),  $155.9$  (d, C-7),  $150.6$  (s, C-1),  $148.6$  (d, C-5),  $136.8$  (d, C-3),  $129.8$  (d, C-9),  $128.3$  (s, C-8),  $125.3$  (d, C-4),  $121.4$  (d, C-2),  $114.3$  (d, C-10),  $55.6$ .

**MS** (EI):

$m/z$  (%) =  $254$  (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ ,  $253$  (75)  $[\text{M}-\text{H}]^{+\bullet}$ ,  $210$  (31),  $147$  (51)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^{+\bullet}$ ,  $105$  (68),  $79$  (45),  $78$  (22).

**UV/Vis**:

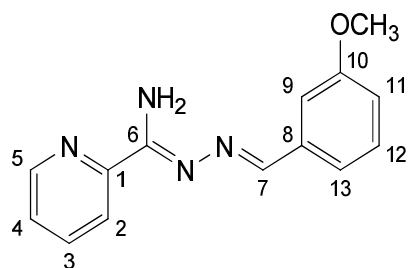
$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) =  $344$  (26500),  $240$  (10600),  $230$  (9100)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
 $341$  (28300),  $253$  (8500),  $223$  (15600),  $192$  (35800)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$   $[\text{cm}^{-1}] = 3426$  (w),  $3310$  (m),  $3003$  (w),  $2965$  (w),  $2931$  (w),  $2905$  (w),  $2836$  (w),  $1606$  (s),  $1587$  (s),  $1563$  (s),  $1533$  (m),  $1510$  (s),  $1475$  (s),  $1420$  (m),  $1396$  (w),  $1337$  (w),  $1309$  (m),  $1245$  (vs),  $1170$  (s),  $1027$  (m),  $1006$  (m),  $965$  (m),  $850$  (s),  $813$  (m),  $797$  (s),  $744$  (m),  $686$  (m),  $624$  (m),  $599$  (s).

**$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$**  (254.29): ber. C 66.13 H 5.55 N 22.03  
 gef. C 66.11 H 5.64 N 21.89.

### 7.3.2 (2*Z*,*N'**E*)-*N'*-(3-Methoxybenzyliden)picolinhydrazonamid (60b)



In einem 500 ml-Dreihalskolben wird das Hydrazonamid **49** (5.00 g, 36.7 mmol) in abs. EtOH (100 ml) gelöst. Zur Lösung wird *m*-Anisaldehyd (**59b**) (5.00 g, 36.7 mmol) in abs.

EtOH (25 ml) gegeben und das Reaktionsgemisch 1 d bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Feststoff ausfällt, der filtriert und getrocknet wird, um **60b** (6.53 g, 70 %) als gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 92–93 °C zu erhalten.<sup>XIX</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 8.60 (ddd,  $^3J_{5,4} = 4.8$ ,  $^4J_{5,3} = 1.7$ ,  $^5J_{5,2} = 1.0$ , 1 H, 5-H), 8.53 (s, 1 H, 7-H), 8.34 (ddd,  $^3J_{2,3} = 8.0$ ,  $^4J_{2,4} = 1.1$ ,  $^5J_{2,5} = 1.1$ , 1 H, 2-H), 7.80–7.75 (m, 1 H, 3-H), 7.42 (dd,  $^4J_{9,11} = 2.6$ ,  $^4J_{9,13} = 1.3$ , 1 H, 9-H), 7.39–7.30 (m, 3 H, 4-, 12-, 13-H), 6.96 (ddd,  $^3J_{11,12} = 7.6$ ,  $^4J_{11,9} = 2.6$ ,  $^4J_{11,13} = 1.6$ , 1 H, 11-H), 6.54 (br. s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 159.8 (s, C-10), 157.0 (s, C-6), 155.9 (d, C-7), 150.3 (s, C-1), 148.4 (d, C-5), 136.7 (s, C-8), 136.6 (d, C-3), 129.6 (d, C-12), 125.1 (d, C-4), 121.3 (d, C-2), 121.2 (d, C-13), 116.4 (d, C-11), 112.0 (d, C-9), 55.3 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 254 (61) [M]<sup>+</sup>, 253 (56) [M–H]<sup>+</sup>, 252 (25) [M–H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 238 (39) [M–NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 237 (90) [M–NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 236 (28), 210 (20), 176 (20) [M–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>, 147 (100) [M–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 105 (61), 79 (57), 78 (33) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 337 (22600), 240 (11400) [CHCl<sub>3</sub>];  
335 (23900), 220 (21500), 193 (2850) [CH<sub>3</sub>CN].

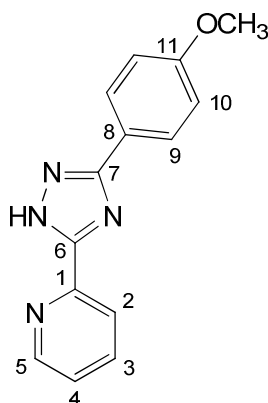
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3442 (br. w), 3325 (br. w), 3069 (w), 2996 (w), 2961 (w), 2935 (w), 2909 (w), 2834 (w), 1614 (s), 1584 (s), 1563 (s), 1525 (s), 1463 (s), 1427 (m), 1338 (m), 1279 (w), 1252 (m), 1156 (m), 1041 (m), 1010 (s), 995 (m), 949 (m), 899 (w), 871 (m), 785 (s), 754 (m), 740 (s), 689 (vs), 622 (m), 556 (m).

<sup>XIX</sup> Die Verbindung wurde bereits in folgendem Patent erwähnt: K. J. Parker, D. L. Rathbone, P. A. Lambert, M. D. Coleman, A. C. Hilton, *Patent*, WO 075159 A1, **2006**.

**C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O** (254.29): ber. C 66.13 H 5.55 N 22.03  
 gef. C 65.94 H 5.68 N 22.06.

### 7.3.3 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl]pyridin (**58a**)



Ein Gemisch aus Hydrazonamid **60a** (2.00, 7.80 mmol) und 10%igem Pd/C (2.00 g) in Decalin (*cis-/trans*-Gemisch) (15 mL) bei 210 °C während 3 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch filtriert. Der schwarze Filterkuchen wird mit EtOH unter Rückflussbedingungen gerührt, heiß filtriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Nach Umkristallisation (Toluol) wird **58a** (792 mg, 40 %) als graues Pulver mit einem Schmp. von 181–183 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 12.53 (br. s, 1 H, NH), 8.76 (br. d,  $^3J_{5,4} = 4.7$ , 1 H, 5-H), 8.32 (d,  $^3J_{2,3} = 7.8$ , 1 H, 2-H), 8.15 (AA'XX',  $N = 8.7$ , 2 H, 9-H), 7.90 (ddd,  $^3J_{3,2} = 7.8$ ,  $^3J_{3,4} = 7.6$ ,  $^4J_{3,5} = 1.70$ , 1 H, 3-H), 7.43 (ddd,  $^3J_{4,3} = 7.6$ ,  $^3J_{4,5} = 4.7$ ,  $^4J_{4,2} = 1.0$ , 1 H, 4-H), 7.01 (AA'XX',  $N = 8.7$ , 2 H, 10-H), 3.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 162.9 (s, C-7), 160.6 (s, C-11), 155.1 (s, C-6), 149.5 (d, C-5), 146.4 (s, C-1), 137.6 (d, C-3), 128.0 (d, C-9), 124.9 (d, C-4), 123.4 (s, C-8), 121.7 (d, C-2), 114.0 (d, C-10), 55.3 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 252 (100)  $[M]^{+\bullet}$ , 224 (20)  $[M-N_2]^{+\bullet}$ , 209 (56)  $[M-N_2, -CH_3]^{+\bullet}$ , 181 (19).

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 262 (24600), 235 (16600)  $[CHCl_3]$ ;

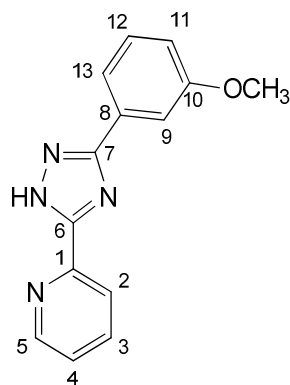
278 (sh., 18100), 259 (25700), 196 (41000)  $[CH_3CN]$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3148 (m), 3102 (m), 3048 (m), 3002 (m), 2937 (w), 2839 (w), 1613 (m), 1573 (m), 1535 (m), 1484 (m), 1461 (vs), 1420 (s), 1374 (m), 1301 (m), 1255 (s), 1167 (s), 1145 (s), 1102 (m), 1030 (m), 1006 (s), 974 (w), 834 (s), 797 (m), 753 (s), 735 (s), 713 (s), 682 (m), 620 (s), 531 (s).

**C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O** (252.27): ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21  
gef. C 66.54 H 4.89 N 22.08.

#### 7.3.4 2-[3-(3-Methoxyphenyl)-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl]pyridin (**58b**)



Ein Gemisch aus Picolinhydrazonamid **60b** (2.00 g, 7.87 mmol) und 10%igem Pd/C (1.00 g) in Decalin (*cis-/trans*-Gemisch) (15 ml) bei 210 °C während 3 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch filtriert und der schwarze Filterkuchen mit EtOH (100 ml) unter Rückflussbedingungen gerührt, heiß filtriert und das Lösemittel entfernt. Nach Umkristallisation (Toluol) wird **58b** (384 mg, 19 %) als hellbraunes Pulver mit einem Schmp. von 157–159 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 13.97 (br. s, 1 H, NH), 8.87 (br. d,  $^3J_{5,4} = 4.7$ , 1 H, 5-H), 8.37 (d,  $^3J_{2,3} = 7.8$ , 1 H, 2-H), 7.90 (ddd,  $^3J_{3,2} = 7.8$ ,  $^3J_{3,4} = 7.6$ ,  $^4J_{3,5} = 1.7$ , 1 H, 3-H), 7.87–7.80 (m, 2 H, 9-, 13-H), 7.43 (ddd,  $^3J_{4,5} = 7.6$ ,  $^3J_{4,5} = 4.7$ ,  $^4J_{4,2} = 1.0$ , 1 H, 4-H), 7.39 (dd,  $^3J_{12,11} = 8.0$ ,  $^3J_{12,13} = 7.9$ , 1 H, 12-H), 6.99 (ddd,  $^3J_{11,12} = 8.0$ ,  $^4J_{11,9} = 2.6$ ,  $^4J_{11,13} = 0.7$ , 1 H, 11-H), 3.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 160.0 (s, C-10), 154.9 (s, C-6), 149.5 (d, C-5), 146.5 (s, C-1), 137.7 (d, C-3), 132.2 (s, C-8), 129.7 (d, C-12), 124.9 (d, C-4), 122.1 (d, C-2), 119.1 (d, C-13), 116.0 (d, C-11), 111.2 (d, C-9), 55.5 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 252 (100) [M]<sup>+</sup>, 224 (20) [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 223 (19), 181 (15).

**UV/Vis**:

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 283 (sh., 16700), 262 (24600), 233 (19000), 231 (19000) [CHCl<sub>3</sub>];  
281 (sh., 17800), 258 (26000), 196 (38300), 193 (37900) [CH<sub>3</sub>CN].

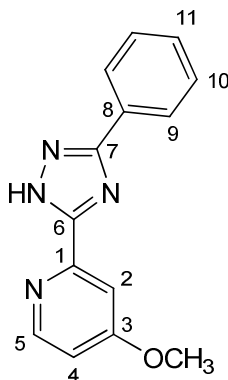
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3140 (w), 3082 (w), 3038 (w), 2992 (w), 2942 (w), 2832 (w), 2785 (w), 1594 (m), 1573 (w), 1516 (w), 1474 (s), 1453 (s), 1433 (s), 1362 (w), 1321 (w), 1289 (w), 1247 (s), 1177 (m), 1150 (m), 1076 (m), 1040 (m), 1009 (s), 855 (s), 798 (s), 746 (vs), 736 (s), 684 (s), 625 (m), 571 (m).

**C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O** (252.27): ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21

gef. C 66.54 H 4.77 N 22.19.

### 7.3.5 4-Methoxy-2-(3-phenyl-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**58c**)



Zu einer Lösung von Benzamidin Hydrochlorid (**55**) (1.13 g, 7.20 mmol) in abs. EtOH (5 mL) wird eine ethanolische Lösung (5 mL) von NaOEt (530 mg, 7.80 mmol) bei Raumtemp. gegeben und 1 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert. Das Filtrat wird zu einer Lösung von **63** (1.00 g, 6.00 mmol) in abs. EtOH (5 mL) gegeben und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und vom Lösemittel befreit. Der erhaltene Feststoff wird umkristallisiert (EtOH) und getrocknet, um **64** als Zwischenprodukt zu ergeben. Nach vorsichtigem Erhitzen von **64** bis zur Schmelze wird **58c** (220 mg, 9 %) als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 163–167 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.50 (d,  $^3J_{5,4} = 5.7$ , 1 H, 5-H), 8.13 (dd,  $^3J_{9,10} = 8$ ,  $^4J_{9,11} = 1.6$ , 2 H, 9-H), 7.70 (d,  $^4J_{2,4} = 2.5$ , 1 H, 2-H), 7.54–7.37 (m, 3 H, 10-, 11-H), 7.07 (dd,  $^3J_{4,5} = 5.7$ ,  $^4J_{4,2} = 2.5$ , 1 H, 4-H), 5.18 (br. s, 1 H, NH), 3.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 166.8 (s, C-3), 161.3 (s, C-7), 157.4 (s, C-6), 151.6 (d, C-5), 150.0 (s, C-1), 131.7 (s, C-8), 129.6 (d, C-11), 129.4 (d, C-10), 126.6 (d, C-9), 111.5 (d, C-4), 107.4 (d, C-2), 56.3 (q, CH<sub>3</sub>).

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 244 (23800), 232 (14600) [CHCl<sub>3</sub>];

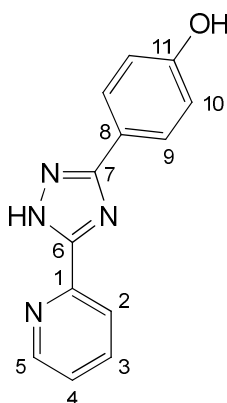
264 (sh., 16000), 236 (sh., 19600), 206 (37800), 193 (31900) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3123 (m), 3024 (m), 2945 (m), 2909 (m), 2839 (m), 1606 (m), 1551 (m), 1487 (m), 1467 (m), 1437 (s), 1361 (w), 1307 (m), 1271 (w), 1242 (s), 1169 (m), 1133 (m), 1112 (m), 1067 (w), 1036 (m), 1005 (s), 975 (m), 915 (w), 890 (m), 848 (s), 826 (s), 783 (m), 755 (m), 726 (s), 688 (vs), 611 (m), 573 (m), 550 (s).

**C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O** (252.27): ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21  
gef. C 65.93 H 4.79 N 22.09.

### 7.3.6 4-[5-(2-Pyridyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl]phenol (**69a**)



Das Hydrochlorid **72** (7.09 g, 45 mmol) wird in abs. EtOH (70 ml) vorgelegt. Zu dieser Lösung wird eine ethanolische Lösung (60 mL) von NaOMe (3.26 g, 60 mmol) gegeben und 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat mit 4-Hydroxybenzhydrazid (**73a**) (4.56 g, 30 mmol) in Pyridin (400 mL) versetzt und 3 d unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird destillativ auf ein Volumen von etwa 100mL eingengt. H<sub>2</sub>O (350 mL) wird zugefügt und das Gemisch zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag filtriert und 2 h in siedendem Toluol (150 mL) gerührt. Filtration des Feststoffes nach Abkühlen auf Raumtemp. und Trocknen ergibt das Zwischenprodukt **74a** als grauen Feststoff. Das Zwischenprodukt **74a** wird bis zur Schmelze erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. 2 d in EtOAc unter Rückflussbedingungen erhitzt. Filtration des Gemisches bei Raumtemp. und Trocknen ergibt **69a** (2.99 g, 42 %) als grauen

Feststoff mit einem Schmp. von 301–302 °C (Zers.).<sup>xx</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 9.81 (br. s, 1 H, NH), 8.70 (br. d,  $^3J_{5,4} = 4.4$ , 1 H, 5-H), 8.16 (br. d,  $^3J_{2,3} = 7.8$ , 1 H, 2-H), 8.05–7.89 (m, 3 H, 3-, 9-H), 7.56–7.41 (m, 1 H, 4-H), 6.91 (AA'BB',  $N = 8.6$ , 2 H, 10-H).

**<sup>13</sup>C NMR** (50 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 172.2 (s), 162.5 (s), 159.3 (s, C-11), 155.2 (s), 150.2 (d, C-5), 147.3 (s), 138.3 (d, C-3), 128.3 (d, C-9), 125.4 (d, C-4), 122.1 (d, C-2), 116.3 (d, C-10).<sup>xxi</sup>

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 238 (20) [M]<sup>+</sup>, 210 (54) [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 209 (89) [M–N<sub>2</sub>, –H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 284 (sh., 20600), 262 (23600), 231 (25900) [CHCl<sub>3</sub>];  
280 (sh., 16700), 257 (25000), 196 (43800) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

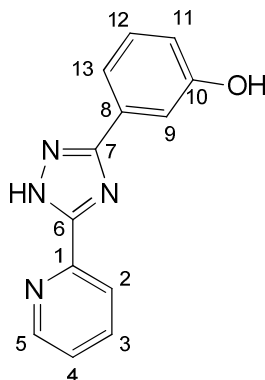
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3057 (br. m), 2805 (m), 2603 (m), 1613 (s), 1594 (s), 1544 (w), 1468 (s), 1432 (s), 1376 (m), 1282 (s), 1236 (s), 1174 (s), 1135 (s), 1094 (m), 1009 (s), 989 (m), 834 (s), 797 (s), 753 (s), 738 (vs), 717 (s), 690 (s), 623 (m), 540 (s).

<b>C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O</b> (238.24):	ber.	C 65.54	H 4.23	N 23.52
	gef.	C 65.00	H 4.23	N 23.19.

<sup>xx</sup> Diese Verbindung wurde zuvor bereits durch LEES et al.<sup>[131]</sup> jedoch ohne Synthesevorschrift und Charakterisierung publiziert.

<sup>xxi</sup> Wegen geringer Auflösung der zweidimensionalen Spektren konnten die quartären Signale nicht eindeutig zugeordnet werden.



7.3.7 3-[5-(2-Pyridyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl]phenol (**69b**)

Das Hydrochlorid **72** (7.09 g, 45 mmol) wird in abs. EtOH (60 mL) vorgelegt. Nach Zugabe einer ethanolischen Lösung (100 mL) von NaOMe (3.26 g, 60 mmol) wird 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstehende weiße Niederschlag wird filtriert. Das Filtrat wird zu einer Lösung des Hydrazids **73b** (4.56 g, 30 mmol) in Pyridin (200 mL) gegeben. Nach 2 h unter Rückflussbedingungen werden die Lösemittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wird 2 h in siedendem MeOH (130 mL) gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Gemisch filtriert und der erhaltene Feststoff getrocknet, um **74b** (2.30 g, 30 %) als grauen Feststoff zu ergeben. Ein Teil des Zwischenprodukts **74b** (610 mg, 2.38 mmol) wird bis zur Schmelze erhitzt, um das Produkt **69b** (566 mg, 100 %) als grauen Feststoff mit einem Schmp. von 239–243 °C zu ergeben.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 9.61 (s, 1 H, NH), 8.60 (ddd,  $^3J_{5,4} = 5.0$ ,  $^4J_{5,3} = 1.6$ ,  $^5J_{5,2} = 0.8$ , 1 H, 5-H), 8.11 (ddd,  $^3J_{2,3} = 7.9$ ,  $^4J_{2,4} = 1.1$ ,  $^5J_{2,5} = 1.1$ , 1 H, 2-H), 7.87 (ddd,  $^3J_{3,2} = 7.7$ ,  $^3J_{3,4} = 7.7$ ,  $^4J_{3,5} = 1.74$ , 1 H, 3-H), 7.56 (ddd,  $^4J_{9,11} = 2.4$ ,  $^4J_{9,13} = 1.5$ , 1 H, 9-H), 7.53–7.50 (m, 1 H, 13-H), 7.35 (dd,  $^3J_{4,3} = 6.5$ ,  $^3J_{4,5} = 5.0$ , 1 H, 4-H), 7.20 (dd,  $^3J_{12,11} = 7.9$ ,  $^3J_{12,13} = 7.8$ , 1 H, 12-H), 6.71 (ddd,  $^3J_{11,12} = 7.9$ ,  $^4J_{11,9} = 2.4$ ,  $^4J_{11,13} = 0.8$ , 1 H, 11-H).

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung waren <sup>13</sup>C NMR-Messungen nicht zugänglich.

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 238 (100) [M]<sup>+</sup>, 210 (62) [M–N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 209 (95) [M–N<sub>2</sub>, –H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis:**

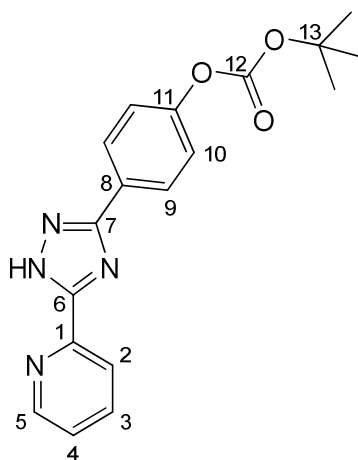
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 289 (11200), 247 (14700) [ $\text{CHCl}_3$ ];  
 284 (12800), 237 (16400), 203 (29600) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3138 (w), 3062 (w), 1593 (m), 1468 (m), 1451 (s), 1384 (m), 1227 (m), 1183 (m),  
 1149 (m), 1093 (m), 1010 (m), 876 (s), 796 (m), 741 (vs), 685 (s), 623 (m), 547  
 (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  (238.24): ber. C 65.54 H 4.23 N 23.52

gef. C 65.15 H 4.22 N 23.44.

**7.3.8 *Tert*-Butyl 4-[5-(2-pyridyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl]phenyl carbonat (78)**

Da Triazolyipyridin **69a** (2.00 g, 8.42 mmol) in einem 1:1-Gemisch aus abs. Acetonitril und abs. THF (80 mL) suspendiert. Pyrokohlensäure-di-*tert*-butylester (2.02 g, 9.26 mmol) und DMAP (102 mg, 842  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt und das Gemisch 2 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. fällt ein Feststoff aus, der filtriert und mit *n*-Hexan gewaschen wird. Nach Trocknung im HV wird **78** (1.95 g, 69 %) als weißes Pulver mit einem Schmp. von etwa 200 °C (Zers.) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 12.55 (br. s, 1 H, NH), 8.76 (ddd,  $^3J_{5,4} = 4.8$ ,  $^4J_{5,3} = 1.7$ ,  $^5J_{5,2} = 0.9$ , 1 H, 5-H), 8.32 (ddd,  $^3J_{2,3} = 7.8$ ,  $^4J_{2,4} = 1.0$ ,  $^5J_{2,5} = 0.9$ , 1 H, 2-H), 8.24 (AA'XX',  $N = 8.7$ , 2 H, 9-H), 7.91 (ddd,  $^3J_{3,2} = 7.8$ ,  $^3J_{3,4} = 7.6$ ,  $^4J_{3,5} = 1.7$ , 1 H, 3-H), 7.44 (ddd,  $^3J_{4,3} = 7.6$ ,  $^3J_{4,5} = 4.8$ ,  $^4J_{4,2} = 1.0$ , 1 H, 4-H), 7.30 (AA'XX',  $N = 8.7$ , 2 H, 10-H), 1.58 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 162.6 (s, C-7), 155.0 (s, C-6), 151.9 (s, C-11), 151.6 (s, C-12), 149.5 (d, C-5), 146.1 (s, C-1), 137.6 (d, C-3), 128.5 (s, C-8), 127.7 (d, C-9), 125.1 (d, C-4), 121.8 (d, C-2), 121.4 (d, C-10), 83.7 (s, C-13), 27.7 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (ESI):

$m/z$  (%) = 361 [M+Na]<sup>+</sup>.

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 253 (21700) [CHCl<sub>3</sub>].

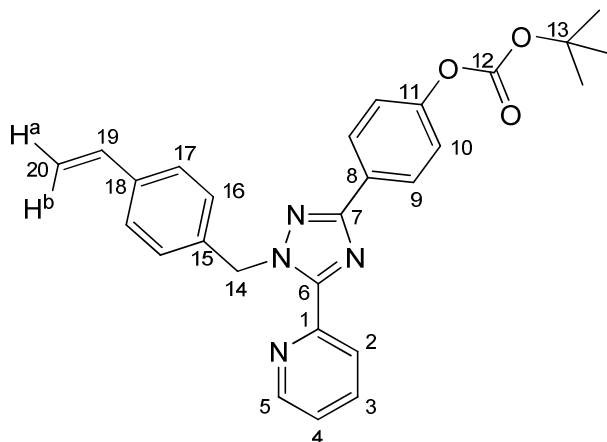
**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3141 (w), 3091 (w), 3045 (w), 2986 (w), 1754 (s), 1599 (w), 1463 (m), 1427 (w), 1379 (m), 1250 (m), 1214 (m), 1135 (vs), 1047 (w), 1008 (m), 978 (w), 889 (m), 841 (m), 814 (m), 778 (m), 744 (s), 711 (m), 692 (m), 648 (m), 626 (w), 545 (w).

**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>** (338.36): ber. C 63.89 H 5.36 N 16.56

gef. C 63.89 H 5.41 N 16.35.

### 7.3.9 *Tert*-butyl 4-[5-(2-pyridyl)-1-(4-vinylbenzyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl]phenylcarbonat (79)



Das Triazolypyridin **78** (500 mg, 1.48 mmol) wird in abs. DMF (10 mL) suspendiert. Nach Zugabe von 60%igem NaH als Mineralösuspension (71 mg, 1.78 mmol) wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Benzylchlorid **75** (226 mg, 1.48 mmol) zugefügt und das Reaktionsgemisch 22 h bei Raumtemp. gerührt. Bei 100 °C im Hochvakuum wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mittels FC (150 g SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EtOAc 1:1 + 1% NEt<sub>3</sub>; *R<sub>f</sub>* = 0.73) gereinigt, wobei **79** (472 mg, 70 %) als weißer Feststoff mit einem Schmp. von 116–118 °C erhalten wird.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 8.66 (ddd,  $^3J_{5,4} = 4.8$ ,  $^4J_{5,3} = 1.8$ ,  $^5J_{5,2} = 0.9$ , 1 H, 5-H), 8.31 (ddd,  $^3J_{2,3} = 8.00$ ,  $^4J_{2,4} = 1.0$ ,  $^5J_{2,5} = 1.0$ , 1 H, 2-H), 8.19 (AA'XX',  $N = 8.8$ , 2 H, 9-H), 7.82 (ddd,  $^3J_{3,2} = 8.0$ ,  $^3J_{3,4} = 7.8$ ,  $^4J_{3,5} = 1.8$ , 1 H, 3-H), 7.35–7.23 (m, 7 H, 4-, 10-, 16-, 17-H), 6.65 (dd,  $^3J_{19,20b} = 17.6$ ,  $^3J_{19,20a} = 10.9$ , 1 H, 19-H), 6.12 (s, 2 H, 14-H), 5.68 (dd,  $^3J_{20b,19} = 17.6$ ,  $^2J_{20b,20a} = 0.9$ , 1 H, 20-H<sup>b</sup>), 5.19 (dd,  $^3J_{20a,19} = 10.9$ ,  $^2J_{20a,20b} = 0.9$ , 1 H, 20-H<sup>a</sup>), 1.57 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):

$\delta$ [ppm] = 160.4 (s, C-7), 152.4 (s, C-6), 151.9 (s, C-11), 151.6 (s, C-12), 148.8 (d, C-5), 148.0 (s, C-1), 137.0 (s, C-15), 137.0 (s, C-18), 137.0 (d, C-3), 136.4 (d, C-19), 128.7 (s, C-8), 128.1 (d, C-16), 127.6 (d, C-9), 126.3 (d, C-17), 124.1 (d, C-4), 124.0 (d, C-2), 121.2 (d, C-10), 113.9 (t, C-20), 83.5 (s, C-13), 54.0 (t, C-14), 27.7

(q, CH<sub>3</sub>).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 454 (8) [M]<sup>+</sup>, 354 (100) [M–CO<sub>2</sub>-*t*-Bu, +H]<sup>+</sup>, 353 (54) [M–CO<sub>2</sub>-*t*-Bu]<sup>+</sup>, 250 (66) [M–CO<sub>2</sub>-*t*-Bu, –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**UV/Vis:**

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 255 (40200) [CHCl<sub>3</sub>].

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 2986 (w), 2957 (w), 1746 (vs), 1589 (w), 1511 (w), 1468 (m), 1421 (m), 1369 (w), 1275 (vs), 1257 (s), 1226 (s), 1149 (vs), 1130 (s), 1095 (m), 1034 (m), 1017 (m), 992 (m), 918 (m), 891 (m), 848 (m), 824 (m), 796 (m), 781 (m), 761 (w), 740 (s), 702 (m), 641 (w), 624 (w), 579 (w).

**C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>** (454.52): ber. C 71.35 H 5.77 N 12.33

gef. C 71.25 H 5.85 N 12.34.

## 7.4 Iridium-Komplexe

### 7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Darstellung von Triazolyipyridin-Komplexen (AAV1):

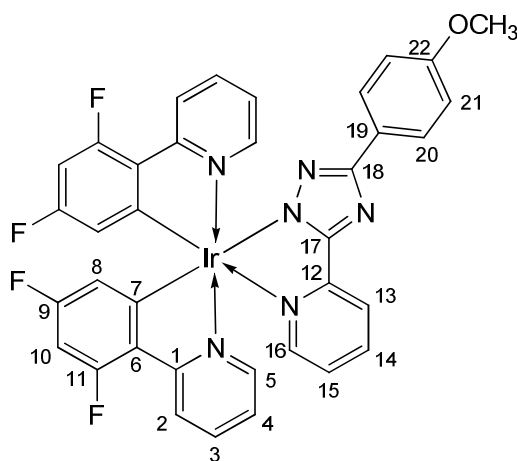
Eine entgaste Suspension des entsprechenden Chlorodimers und 2.05 bis 2.5 Äquivalenten des Triazollyliganden wird in einem Lösemittelgemisch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 1 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch direkt auf Kieselgel präadsorbiert und zur Reinigung eine FC durchgeführt. Die von den Lösemitteln befreiten Produktfraktionen werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit ca. 1 mL MeOH versetzt. Beim langsamen Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer fällt das Produkt als Niederschlag aus. Dieser wird filtriert, mit MeOH oder *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.

Veretherung von phenolsubstituierten Triazolyipyridin-Komplexen (AAV2):

Eine Suspension des Triazolyipyridin-Komplexes in abs. DMF wird mit NaH in Form 60%iger Mineralölsuspension versetzt. Nach 30 min wird das Benzylchlorid 75, welches

zuvor durch Aluminiumoxid filtriert wurde, zugefügt und das Gemisch 1 d bei Raumtemp. gerührt. Im HV wird das Lösemittel bei 100 °C Ölbadtemperatur entfernt. Anschließend wird eine FC durchgeführt. Die von den Lösemitteln befreiten Produktfraktionen werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit ca. 1 mL MeOH versetzt. Beim langsamen Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer fällt das Produkt als Niederschlag aus. Dieser wird filtriert und mit MeOH oder *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.

#### 7.4.2 Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][3-(4-methoxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**66a**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **40** (300 mg, 2.47 mmol) und der Ligand **58a** (156 mg, 617  $\mu$ mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 4:1 (10 mL) umgesetzt. Nach FC (25 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 1:1; *R<sub>f</sub>* = 0.79) wird **66a** (278 mg, 68 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 383° C (DSC) erhalten.<sup>XXII</sup>

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.28–8.22 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.18 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 8.0, <sup>4</sup>*J*<sub>13,15</sub> = 1.4, <sup>5</sup>*J*<sub>13,16</sub> = 0.9, 1 H, 13-H), 8.11–8.07 (m, 1 H, 14-H), 8.00–7.96 (m, 2 H, 3-, 3'-H), 7.88 (AA'XX', *N* = 8.9, 2 H, 20-H), 7.71–7.68 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.66 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5',4'</sub> = 5.9, <sup>4</sup>*J*<sub>5',3'</sub> = 1.6, <sup>5</sup>*J*<sub>5',2'</sub> = 0.7, 1 H, 5'-H), 7.42 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>15,14</sub> = 7.5, <sup>3</sup>*J*<sub>15,16</sub> = 5.5, <sup>4</sup>*J*<sub>15,13</sub> = 1.4, 1 H, 15-H), 7.31 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>4',3'</sub> = 7.4, <sup>3</sup>*J*<sub>4',5'</sub> = 5.9, <sup>4</sup>*J*<sub>4',2'</sub> = 1.4, 1 H, 4'-H),

<sup>XXII</sup> Diese Verbindung wurde im Verlaufe dieser Arbeiten durch ORSELLI et al.<sup>[48]</sup> publiziert.

7.25 (ddd,  $^3J_{4,5} = 7.4$ ,  $^3J_{4,5} = 5.9$ ,  $^4J_{4,2} = 1.4$ , 1 H, 4-H), 6.94–6.88 (m, 3 H, 10', 21-H), 6.84 (ddd,  $^2J_{10,F} = 12.1$ ,  $^2J_{10,F} = 9.5$ ,  $^4J_{10,8} = 2.4$ , 1 H, 10-H), 5.69 (dd,  $^3J_{8',9'-F} = 8.3$ ,  $^4J_{8',10'} = 2.4$ , 1 H, 8'-H), 5.62 (dd,  $^3J_{8,9-F} = 8.7$ ,  $^4J_{8,10} = 2.4$ , 1 H, 8-H), 3.76 (s, 3 H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR** (151 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 164.0 (s, C-18), 163.31 (d,  $^3J_{C,1-F} = 11$ , C-1), 163.25 (d,  $^3J_{C,1'-F} = 10$ , C-1'), 162.8 (dd,  $^1J_{C,F} = 255$ ,  $^3J_{C,11'-F} = 13$ , C-9'), 162.6 (s, C-17), 162.0 (dd,  $^1J_{C,F} = 254$ ,  $^3J_{C,11-F} = 13$ , C-9), 160.7 (dd,  $^1J_{C,F} = 260$ ,  $^3J_{C,9'-F} = 13$ , C-11'), 160.2 (dd,  $^1J_{C,F} = 259$ ,  $^3J_{C,9-F} = 13$ , C-11), 158.9 (s, C-22), 158.8 (br. d,  $J = 6$ , C-7'), 154.3 (br. d,  $J = 7$ , C-7), 150.4 (s, C-12), 149.32 (d, C-5'), 149.26 (d, C-16), 149.2 (d, C-5), 139.9 (d, C-14), 139.3 (d, C-3'), 138.8 (d, C-3), 128.1–128.0 (m, C-6'), 127.7–127.6 (m, C-6), 126.8 (d, C-20), 125.4 (d, C-15), 125.4 (d, C-19), 124.0 (d, C-4'), 123.8 (d, C-4), 122.8 (dd,  $^4J_{C,11'-F} = 19$ , C-2'), 122.6 (dd,  $^4J_{C,11-F} = 19$ , C-2), 121.0 (d, C-13), 113.6 (s, C-21), 113.4–113.2 (m, C-8'), 113.1–112.9 (m, C-8), 98.3 (dd,  $^3J_{C,11'-F} = 27$ ,  $^3J_{C,9'-F} = 27$ , C-10'), 97.4 (dd,  $^3J_{C,11-F} = 27$ ,  $^3J_{C,9-F} = 27$ , C-10), 54.9 (q,  $CH_3$ ).

**$^{19}F$  NMR** (376 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = –106.78, –108.02, –108.83, –109.99.

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 824 (100)  $[M]^{+\bullet}$ , 573 (36)  $[M\text{--}Triazolylpyridin\text{--}Ligand]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 350 (12200), 261 (62000) [ $CHCl_3$ ];

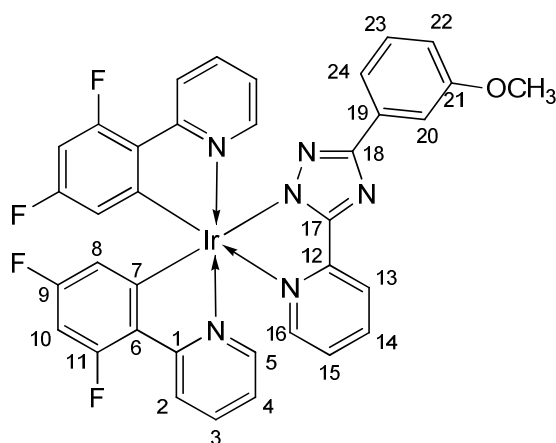
340 (12600), 259 (60500), 193 (92900) [ $CH_3CN$ ].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3063 (w), 2955 (w), 2835 (w), 1601 (vs), 1576 (s), 1558 (m), 1513 (m), 1479 (m), 1429 (m), 1405 (s), 1294 (m), 1268 (w), 1244 (s), 1163 (m), 1101 (m), 1029 (m), 987 (m), 830 (s), 808 (m), 790 (m), 752 (s), 714 (m), 623 (m), 567 (m).

**C<sub>36</sub>H<sub>23</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>6</sub>O** (823.82):    ber.   C 52.49    H 2.81    N 10.20  
    gef.   C 52.53    H 2.64    N 9.93.

### 7.4.3 Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][3-(3-methoxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**66b**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **40** (96 mg, 79  $\mu$ mol) und der Ligand **58b** (50 mg, 198  $\mu$ mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (2.5 mL) umgesetzt. Nach FC (25 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 2:1; *R<sub>f</sub>* = 0.72) wird **66b** (73 mg, 56 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 345 °C (DSC) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.27–8.23 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.22 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>13,14</sub> = 7.9, <sup>4</sup>*J*<sub>13,15</sub> = 1.4, <sup>5</sup>*J*<sub>13,16</sub> = 0.9, 1 H, 13-H), 8.12–8.09 (m, 1 H, 14-H), 8.00–7.96 (m, 2 H, 3-, 3'-H), 7.71–7.69 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.66 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>5',4'</sub> = 5.9, <sup>4</sup>*J*<sub>5',3'</sub> = 1.6, <sup>5</sup>*J*<sub>5',2'</sub> = 0.7, 1 H, 5'-H), 7.55–7.53 (m, 1 H, 24-H), 7.49 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>20,22</sub> = 2.7, <sup>4</sup>*J*<sub>20,24</sub> = 1.5, 1 H, 20-H), 7.44 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>15,14</sub> = 7.5, <sup>3</sup>*J*<sub>15,16</sub> = 5.5, <sup>4</sup>*J*<sub>15,13</sub> = 1.4, 1 H, 15-H), 7.31 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>4',3'</sub> = 7.4, <sup>3</sup>*J*<sub>4',5'</sub> = 5.9, <sup>4</sup>*J*<sub>4',2'</sub> = 1.4, 1 H, 4'-H), 7.29–7.26 (m, 1 H, 23-H), 7.26–7.23 (m, 1 H, 4-H), 6.91 (ddd, <sup>2</sup>*J*<sub>10',F</sub> = 12.5, <sup>2</sup>*J*<sub>10',F</sub> = 9.5, <sup>4</sup>*J*<sub>10',8'</sub> = 2.4, 1 H, 10'-H), 6.87 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>22,23</sub> = 8.3, <sup>4</sup>*J*<sub>22,20</sub> = 2.7, <sup>4</sup>*J*<sub>22,24</sub> = 1.0, 1 H, 22-H), 6.82 (ddd, <sup>2</sup>*J*<sub>10,F</sub> = 12.6, <sup>2</sup>*J*<sub>10,F</sub> = 9.5, <sup>4</sup>*J*<sub>10,8</sub> = 2.4, 1 H, 10-H), 5.70 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>8',9'-F</sub> = 8.3, <sup>4</sup>*J*<sub>8',10'</sub> = 2.4, 1 H, 8'-H), 5.63 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>8,9-F</sub> = 8.7, <sup>4</sup>*J*<sub>8,10</sub> = 2.4, 1 H, 8-H), 3.76 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).



$\delta$ [ppm] = 164.0 (s, C-18), 163.3 (d,  $^3J_{C,1-F} = 13$ , C-1), 163.3 (d,  $^3J_{C,1'-F} = 13$ , C-1'), 162.8 (dd,  $^1J_{C,F} = 256$ ,  $^3J_{C,11'-F} = 13$ , C-9'), 162.1 (dd,  $^1J_{C,F} = 254$ ,  $^3J_{C,11-F} = 12$ , C-9), 160.7 (dd,  $^1J_{C,F} = 260$ ,  $^3J_{C,9'-F} = 13$ , C-11'), 160.2 (dd,  $^1J_{C,F} = 259$ ,  $^3J_{C,9-F} = 13$ , C-11), 159.2 (s, C-21), 158.6 (br. d,  $J = 6$ , C-7), 154.2 (br. d,  $J = 7$ , C-7'), 150.2 (s, C-12), 149.3 (d, C-16), 149.3 (d, C-5'), 149.2 (d, C-5), 139.9 (d, C-14), 139.3 (d, C-3), 138.9 (d, C-3'), 134.0 (s, C-19), 129.4 (C-23), 128.1–128.0 (m, C-6'), 127.7–127.6 (m, C-6), 125.6 (d, C-15), 124.1 (d, C-4'), 123.8 (d, C-4), 122.9 (dd,  $^4J_{C,11'-F} = 19$ , C-2'), 122.7 (dd,  $^4J_{C,11-F} = 20$ , C-2), 121.2 (d, C-13), 118.0 (d, C-24), 113.5 (d, C-22), 113.3 (dd,  $^2J_{C,9-F} = 17$ , C-8), 113.1 (dd,  $^2J_{C,9'-F} = 17$ , C-8'), 110.3 (d, C-20), 98.3 (ddd,  $^3J_{C,11'-F} = 27$ ,  $^3J_{C,9'-F} = 27$ , C-10'), 97.4 (ddd,  $^3J_{C,11-F} = 27$ ,  $^3J_{C,9-F} = 27$ , C-10), 54.9 (q, CH<sub>3</sub>).

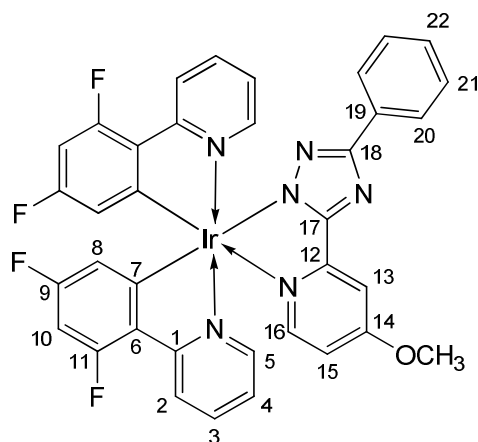
$$\delta[\text{ppm}] = -106.74, -107.97, -108.80, -109.95.$$
$$m/z (\%) = 824 (100) [\text{M}]^{+\bullet}, 573 (36) [\text{M-Triazolylpyridin-Ligand}]^{+\bullet}.$$
$$\lambda_{max} [\text{nm}] (\varepsilon_{max}) = 340 (11700), 260 (53700), 235 (49500) [\text{CHCl}_3];$$

$$338 (12300), 255 (52200), 192 (78900) [\text{CH}_3\text{CN}].$$

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3080 (w), 2995 (w), 2931 (w), 2832 (w), 1600 (vs), 1572 (s), 1558 (m), 1528 (w), 1474 (m), 1427 (m), 1402 (s), 1292 (m), 1268 (w), 1242 (s), 1161 (m), 1102 (m), 1041 (m), 1031 (m), 1010 (w), 987 (s), 844 (m), 827 (s), 787 (m), 746 (s), 715 (m), 689 (m), 567 (m).

<b>C<sub>36</sub>H<sub>23</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>6</sub>O</b> (823.82):	ber.	C 52.49	H 2.81	N 10.20
	gef.	C 52.49	H 2.80	N 10.26.

#### 7.4.4 Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2 C^1, N$ ][5-(4-methoxy-2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-phenyl-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**66c**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **40** (300 mg, 247  $\mu$ mol) und der Ligand **58c** (156 mg, 618  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$ /EtOH 4:1 (10 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /Aceton 1:1;  $R_f$  = 0.44) wird **66c** (216 mg, 53 %) als gelber Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 337 °C (DSC) erhalten.

**$^1H$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.28–8.23 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.01–7.94 (m, 4 H, 3-, 3'-, 20-H), 7.76 (ddd,  $^3J_{5,4} = 5.9$ ,  $^4J_{5,3} = 1.4$ ,  $^5J_{5,2} = 0.6$ , 1 H, 5-H), 7.69 (d,  $^4J_{13,15} = 2.9$ , 1 H, 13-H), 7.65 (ddd,  $^3J_{5',4'} = 6.0$ ,  $^4J_{5',3'} = 1.4$ ,  $^5J_{5',2'} = 0.5$ , 1 H, 5'-H), 7.46 (d,  $^3J_{16,15} = 6.5$ , 1 H, 16-H), 7.39–7.35 (m, 2 H, 21-H), 7.33–7.28 (m, 2 H, 4'-, 22-H), 7.27 (ddd,  $^3J_{4,3} = 7.4$ ,  $^3J_{4,5} = 5.9$ ,  $^4J_{4,2} = 1.4$ , 1 H, 4-H), 7.03 (dd,  $^3J_{15,16} = 6.5$ ,  $^4J_{15,13} = 2.9$ , 1 H, 15-H), 6.90 (ddd,  $^2J_{10',F} = 12.2$ ,  $^2J_{10',F} = 9.5$ ,  $^4J_{10',8'} = 2.3$ , 1 H, 10'-H), 6.86–6.82 (m, 1 H, 10-H), 5.67 (dd,  $^2J_{8',9'-F} = 8.3$ ,  $^4J_{8',10'} = 2.4$ , 1 H, 8'-H), 5.63 (dd,  $^2J_{8,9-F} = 8.7$ ,  $^4J_{8,10} = 2.4$ , 1 H, 8-H), 3.99 (s, 3 H,  $CH_3$ ).

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Komplexes waren  $^{13}C$  NMR-Messungen nicht zugänglich.

**$^{19}F$  NMR** (376 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = –106.82, –108.06, –108.84, –109.98.

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 824 (100)  $[M]^{+\bullet}$ , 573 (24)  $[M\text{-Triazolylpyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

#### UV/Vis:

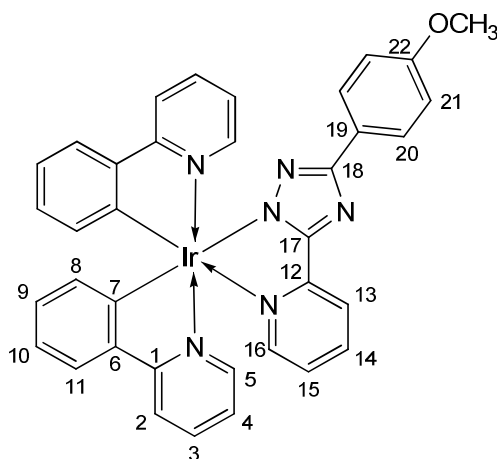
$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon_{\max}$ ) = 365 (6900), 257 (54000), 233 (56300)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
263 (53400), 196 (76700), 193 (83500)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

#### IR (ATR):

$\tilde{\nu}$   $[\text{cm}^{-1}]$  = 3090 (w), 3058 (w), 1599 (vs), 1573 (s), 1555 (s), 1475 (s), 1428 (m), 1402 (s),  
1308 (m), 1292 (m), 1266 (w), 1244 (s), 1161 (m), 1103 (m), 1067 (m), 1041 (m),  
1025 (m), 987 (s), 876 (m), 854 (m), 825 (s), 783 (m), 754 (m), 717 (m), 691 (m),  
620 (w), 567 (m).

**C<sub>36</sub>H<sub>23</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>6</sub>O** (823.82):    ber.   C 52.49    H 2.81    N 10.20  
   gef.   C 52.03    H 2.77    N 9.81.

#### 7.4.5 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2\text{C}^1, \text{N}$ ][3-(4-methoxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa\text{N}$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**68a**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **41** (300 mg, 280  $\mu\text{mol}$ ) und der Ligand **58a** (176 mg, 700  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  7:2 (9 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g  $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/EtOAc 1:1  $\rightarrow$  EtOAc;  $R_f$  = 0.29 in EtOAc) wird **68a** (404 mg, 96 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 354  $^\circ\text{C}$  (DSC) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.19 (br. d,  $^3J_{2,3} = 8.3$ , 1 H, 2-H), 8.17 (br. d,  $^3J_{2',3'} = 8.3$ , 1 H, 2'-H), 8.17–8.14 (m, 1 H, 13-H), 8.02 (ddd,  $^3J_{14,15} = 7.8$ ,  $^3J_{14,13} = 7.8$ ,  $^4J_{14,16} = 1.6$ , 1 H, 14-H), 7.89–7.80 (m, 6 H, 3-, 3'-, 11-, 11'-, 20-H), 7.67 (dd,  $^3J_{5',4'} = 5.9$ ,  $^4J_{5',3'} = 0.9$ , 1 H, 5'-H), 7.63–7.59 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.36–7.32 (m, 1 H, 15-H), 7.19 (ddd,  $^3J_{4',3'} = 7.3$ ,  $^3J_{4',5'} = 5.9$ ,  $^4J_{4',2'} = 1.3$ , 1 H, 4'-H), 7.13 (ddd,  $^3J_{4,3} = 7.3$ ,  $^3J_{4,5} = 5.9$ ,  $^4J_{4,2} = 1.4$ , 1 H, 4-H), 6.96 (ddd,  $^3J_{10',11'} = 7.7$ ,  $^3J_{10',9'} = 7.6$ ,  $^4J_{10',8'} = 1.2$ , 1 H, 10'-H), 6.93–6.84 (m, 4 H, 9-, 9'-, 21-H), 6.76 (ddd,  $^3J_{10,11} = 7.5$ ,  $^3J_{10,9} = 7.4$ ,  $^4J_{10,8} = 1.3$ , 1 H, 10-H), 6.23–6.19 (m, 2 H, 8-, 8'-H), 3.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 167.4 (s, C-1), 167.2 (s, C-1'), 163.7 (s, C-18), 162.8 (s, C-17), 158.7 (s, C-22), 153.9 (s, C-7'), 150.9 (s, C-12), 150.0 (s, C-7), 149.0 (d, C-5'), 148.9 (d, C-16), 148.4 (d, C-5), 144.5 (s, C-6'), 143.8 (s, C-6), 139.2 (d, C-14), 137.9 (d, C-3'), 137.4 (d, C-3), 131.28, 131.27 (2d, C-8, -8'), 129.8 (d, C-9'), 129.0 (d, C-10), 126.7 (d, C-20), 125.7 (s, C-19), 124.8 (d, C-15), 124.7 (d, C-11'), 124.2 (d, C-11), 123.4 (d, C-4'), 123.1 (d, C-4), 121.5 (d, C-10'), 120.7 (d, C-13), 120.6 (d, C-9), 119.4 (d, C-2'), 119.3 (d, C-2), 113.6 (d, C-21), 55.0 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 752 (100) [M]<sup>+</sup>, 501 (51) [M–Triazolylpyridin-Ligand]<sup>+</sup>.

**UV/Vis**:

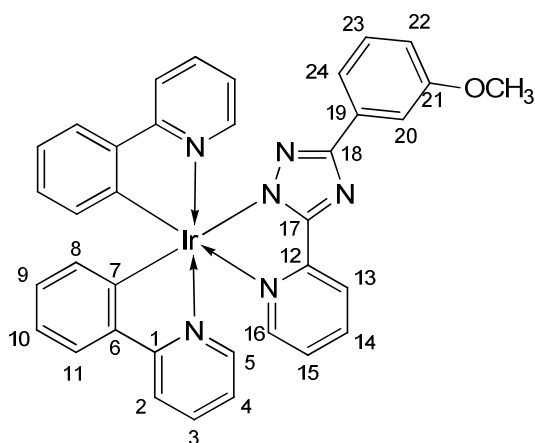
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 352 (sh., 11100), 266 (51000), 233 (44600) [CHCl<sub>3</sub>];  
348 (sh., 6300), 264 (31000), 194 (51900), 191 (54700) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3377 (br. w), 3048 (w), 3001 (w), 2946 (w), 2830 (w), 1606 (m), 1518 (m), 1561 (m), 1514 (m), 1375 (s), 1455 (m), 1414 (s), 1301 (w), 1264 (m), 1237 (m), 1162 (m), 1237 (m), 1162 (m), 1102 (m), 1061 (m), 1027 (m), 1005 (m), 839 (m), 792 (m), 756 (vs), 732 (vs), 699 (m), 671 (m), 625 (m), 557 (w).

**C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>6</sub>O** (751.86): ber. C 57.51 H 3.62 N 11.18  
 gef. C 57.31 H 3.65 N 10.87.

#### 7.4.6 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][3-(3-methoxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**68b**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **41** (300 mg, 280  $\mu$ mol) und der Ligand **58b** (176 mg, 700  $\mu$ mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 7:2 (9 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1;  $R_f$  = 0.73) wird **68b** (380 mg, 90 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 279 °C (DSC) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.21–8.14 (m, 3 H, 2-, 2'-, 13-H), 8.03 (ddd, <sup>3</sup> $J_{14,13}$  = 7.8, <sup>3</sup> $J_{14,15}$  = 7.6, <sup>4</sup> $J_{14,16}$  = 1.5, 1 H, 14-H), 7.86–7.81 (m, 3 H, 3-, 3'-, 11'-H), 7.80 (dd, <sup>3</sup> $J_{11,10}$  = 7.6, <sup>4</sup> $J_{11,9}$  = 1.1, 1 H, 11-H), 7.67 (ddd, <sup>3</sup> $J_{5',4'}$  = 5.9, <sup>4</sup> $J_{5',3'}$  = 1.5, <sup>5</sup> $J_{5',2'}$  = 0.6, 1 H, 5'-H), 7.63 (ddd, <sup>3</sup> $J_{16,15}$  = 5.6, <sup>4</sup> $J_{16,14}$  = 1.5, <sup>5</sup> $J_{16,13}$  = 0.9, 1 H, 16-H), 7.61 (ddd, <sup>3</sup> $J_{5,4}$  = 5.9, <sup>4</sup> $J_{5,3}$  = 1.5, <sup>5</sup> $J_{5,2}$  = 0.7, 1 H, 5-H), 7.56–7.53 (m, 1 H, 22-H), 7.49 (dd, <sup>4</sup> $J_{20,22}$  = 2.7, <sup>4</sup> $J_{20,24}$  = 1.5, 1 H, 20-H), 7.35 (ddd, <sup>3</sup> $J_{15,14}$  = 7.6, <sup>3</sup> $J_{15,16}$  = 5.6, <sup>4</sup> $J_{15,13}$  = 1.4, 1 H, 15-H), 7.25 (dd, <sup>3</sup> $J_{23,22}$  = 8.0, <sup>3</sup> $J_{23,24}$  = 8.0, 1 H, 23-H), 7.18 (ddd, <sup>3</sup> $J_{4',3'}$  = 7.4, <sup>3</sup> $J_{4',5'}$  = 5.9, <sup>4</sup> $J_{4',2'}$  = 1.4, 1 H, 4'-H), 7.13 (ddd, <sup>3</sup> $J_{4,3}$  = 7.4, <sup>3</sup> $J_{4,5}$  = 5.9, <sup>4</sup> $J_{4,2}$  = 1.4, 1 H, 4-H), 6.97–6.94 (m, 1 H, 10'-H), 6.89–6.83 (m, 3 H, 9-, 9'-, 24-H), 6.76 (ddd, <sup>3</sup> $J_{10,11}$  = 7.6, <sup>3</sup> $J_{10,9}$  = 7.4, <sup>4</sup> $J_{10,8}$  = 1.4, 1 H, 10-H), 6.23–6.20 (m, 2 H, 8-, 8'-H), 3.75 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 167.4$  (s, C-1), 167.2 (s, C-1'), 163.6 (s, C-21), 163.0 (s, C-17), 159.2 (s, C-18), 153.7 (s, C-7'), 150.8 (s, C-12), 149.8 (s, C-7), 149.0 (d, C-5'), 148.9 (d, C-16), 148.4 (d, C-5), 144.5 (s, C-6'), 143.8 (s, C-6), 139.3 (d, C-14), 138.0 (d, C-3'), 137.4 (d, C-3), 134.3 (C-19), 131.3 (d, C-8), 131.3 (d, C-8'), 129.8 (d, C-9'), 129.4 (d, C-23), 129.0 (d, C-10), 125.0 (d, C-15), 124.7 (d, C-11'), 124.2 (d, C-11), 123.4 (d, C-4'), 123.1 (d, C-4), 121.6 (d, C-10'), 120.9 (d, C-13), 120.6 (d, C-9), 119.4 (d, C-2'), 119.3 (d, C-2), 118.0 (d, C-22), 113.4 (d, C-24), 110.2 (d, C-20), 54.9 (q,  $\text{CH}_3$ ).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 752 (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 501 (46)  $[\text{M-Triazolylpyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis:**

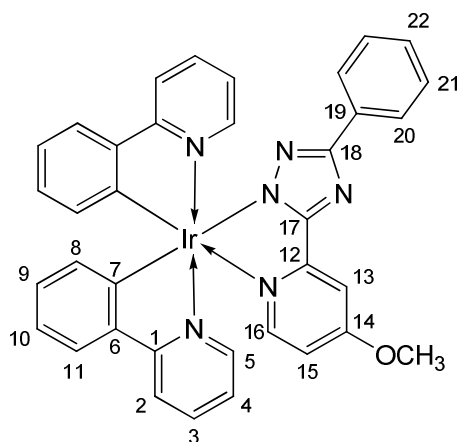
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$  ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 384 (sh., 7100), 351 (sh., 11700), 268 (55300)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
354 (sh., 10900), 263 (53300), 191 (88000)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3615$  (w), 3323 (w), 3210 (w), 3039 (w), 2830 (w), 1604 (s), 1582 (m), 1561 (w), 1523 (w), 1474 (s), 1419 (m), 1311 (w), 1268 (m), 1240 (m), 1227 (m), 1158 (m), 1029 (m), 1006 (w), 856 (m), 792 (m), 749 (vs), 730 (s), 692 (m), 629 (w).

**$\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{IrN}_6\text{O}$  (751.86):** ber. C 57.51 H 3.62 N 11.18  
gef. C 57.38 H 4.07 N 10.47.

### 7.4.7 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][5-(4-methoxy-2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-phenyl-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**68c**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **41** (150 mg, 140  $\mu$ mol) und der Ligand **58c** (88 mg, 350  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$ /EtOH 7:3 (10 mL) umgesetzt. Nach FC (25 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /Aceton 2:1;  $R_f$  = 0.82) wird **68c** (151 mg, 72 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 110 °C (DSC) erhalten.

#### $^1H$ NMR (600 MHz, $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.20 (d,  $^3J_{2,3}$  = 8.3, 1 H, 2-H), 8.17 (d,  $^3J_{2',3'}$  = 8.3, 1 H, 2'-H), 7.96 (dd,  $^3J_{20,21}$  = 7.9,  $^4J_{20,22}$  = 0.9, 1 H, 20-H), 7.89–7.83 (m, 3 H, 3-, 3'-, 11'-H), 7.82 (d,  $^3J_{11,10}$  = 7.7, 1 H, 11-H), 7.70–7.67 (m, 2 H, 5-, 5'-H), 7.63 (d,  $^4J_{13,15}$  = 2.8, 1 H, 13-H), 7.39 (d,  $^3J_{16,15}$  = 6.5, 1 H, 16-H), 7.35 (dd,  $^3J_{21,20}$  = 7.9,  $^3J_{21,22}$  = 7.6, 2 H, 21-H), 7.29–7.26 (m, 1 H, 22-H), 7.20 (dd,  $^3J_{4',3'}$  = 7.2,  $^3J_{4',5'}$  = 5.9, 1 H, 4'-H), 7.17 (dd,  $^3J_{4,3}$  = 7.2,  $^3J_{4,5}$  = 6.0, 1 H, 4-H), 6.99 (dd,  $^3J_{15,16}$  = 6.5,  $^4J_{15,13}$  = 2.8, 1 H, 15-H), 6.96 (dd,  $^3J_{10',11'}$  = 7.7,  $^3J_{10',9'}$  = 7.5, 1 H, 10'-H), 6.89 (dd,  $^3J_{10,11}$  = 7.7,  $^3J_{10,9}$  = 7.5, 1 H, 10-H), 6.86 (ddd,  $^3J_{9',8'}$  = 7.5,  $^3J_{9',10'}$  = 7.5,  $^4J_{9',11}$  = 1.1, 1 H, 9'-H), 6.77 (ddd,  $^3J_{9,8}$  = 7.6,  $^3J_{9,10}$  = 7.5,  $^3J_{9,11}$  = 1.1, 1 H, 9-H), 6.23 (d,  $^3J_{8,9}$  = 7.6, 1 H, 8-H), 6.21 (d,  $^3J_{8',9'}$  = 7.6, 1 H, 8'-H), 3.97 (s, 3 H,  $CH_3$ ).

#### $^{13}C$ NMR (151 MHz, $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 167.6 (s, C-1), 167.2 (s, C-1'), 166.9 (s, C-14), 163.7 (s, C-18), 163.1 (s, C-17), 153.9 (s, C-7'), 152.3 (s, C-12), 150.2 (s, C-7), 149.7 (d, C-16), 148.9 (d, C-5'), 148.5 (d, C-5), 144.5 (s, C-6'), 143.9 (s, C-6), 137.8 (d, C-3'), 137.4 (d, C-3), 132.9 (s, C-19), 131.5 (d, C-8), 131.3 (d, C-8'), 129.7 (d, C-9'), 128.9 (d, C-9),

128.2 (d, C-21), 127.4 (d, C-22), 125.4 (d, C-20), 124.6 (d, C-11'), 124.2 (d, C-11), 123.30 (d, C-4'), 122.98 (d, C-4), 121.4 (d, C-10'), 120.5 (d, C-10), 119.3 (d, C-2'), 119.2 (d, C-2), 112.1 (d, C-15), 105.5 (d, C-13), 56.1 (q, CH<sub>3</sub>).

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 752 (100) [M]<sup>+</sup>, 501 (31) [M–Triazolylpyridin-Ligand]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI): ber. 750.1849 für C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>6</sub>O [M]<sup>+</sup>

gef. 750.1844.

**UV/Vis**:

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 329 (sh., 15400), 270 (55400), 232 (47500) [CHCl<sub>3</sub>];

266 (55300), 196 (81400), 193 (89200) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

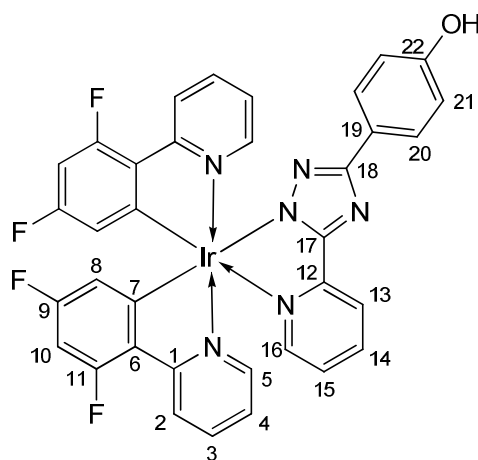
$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3584 (w), 3323 (w), 3217 (w), 3064 (w), 1606 (m), 1583 (m), 1556 (m), 1477 (s), 1457 (m), 1418 (s), 1301 (m), 1269 (m), 1245 (m), 1157 (m), 1122 (w), 1063 (w), 1023 (s), 1006 (m), 881 (w), 856 (m), 818 (m), 762 (vs), 742 (m), 726 (s), 692 (m), 626 (m).

**C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>IrN<sub>6</sub>O** (751.86): ber. C 57.51 H 3.62 N 11.18

gef. C 56.61 H 4.11 N 11.11.



#### 7.4.8 Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][3-(4-hydroxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**80a**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **40** (300 mg, 247  $\mu$ mol) und der Ligand **69a** (147 mg, 618  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$ /EtOH 7:2 (9 mL) umgesetzt. Nach FC (100 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /Aceton 1:1;  $R_f$  = 0.66) wird **80a** (310 mg, 78 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 287 °C (DSC) erhalten.

**$^1H$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

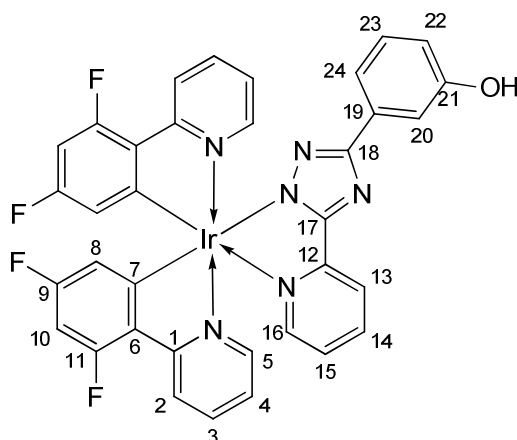
$\delta$ [ppm] = 9.54 (s, 1 H, OH), 8.27–8.23 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.19–8.17 (m, 1 H, 13-H), 8.09 (ddd,  $^3J_{14,15}$  = 7.8,  $^3J_{14,13}$  = 7.8,  $^4J_{14,16}$  = 1.5, 1 H, 14-H), 7.99–7.95 (m, 2 H, 3-, 3'-H), 7.78 (AA'XX',  $N$  = 8.7, 2 H, 20-H), 7.72–7.66 (m, 3 H, 5-, 5'-, 16-H), 7.44–7.39 (m, 1 H, 15-H), 7.32 (ddd,  $^3J_{4',3'}$  = 7.4,  $^3J_{4',5'}$  = 6.0,  $^4J_{4',2'}$  = 1.3, 1 H, 4'-H), 7.25 (ddd,  $^3J_{4,5}$  = 7.4,  $^3J_{4,5}$  = 5.9,  $^4J_{4,2}$  = 1.4, 1 H, 4-H), 6.93–6.88 (m, 1 H, 10'-H), 6.83 (ddd,  $^2J_{10,F}$  = 12.1,  $^2J_{10,F}$  = 9.5,  $^4J_{10,8}$  = 2.4, 1 H, 10-H), 6.76 (AA'XX',  $N$  = 8.8, 2 H, 21-H), 5.71 (dd,  $^3J_{8',9'-F}$  = 8.3,  $^4J_{8',10'}$  = 2.4, 1 H, 8'-H), 5.63 (dd,  $^3J_{8,9-F}$  = 8.7,  $^4J_{8,10}$  = 2.4, 1 H, 8-H).

**$^{13}C$  NMR** (151 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 164.4 (s, C-18), 163.4–163.2 (m, C-1, -1'), 162.8 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 255,  $^3J_{C,11'-F}$  = 12, C-9'), 162.4 (s, C-17), 162.1 (dd,  $^3J_{C,F}$  = 254,  $^3J_{C,11-F}$  = 13, C-9), 160.7 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 260,  $^3J_{C,9'-F}$  = 13, C-11'), 160.2 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 258,  $^3J_{C,9-F}$  = 13, C-11), 158.9 (br. d,  $J$  = 6, C-7'), 157.2 (s, C-22), 154.4 (br. d,  $J$  = 6, C-7), 150.4 (s, C-12), 149.3 (d, C-5'), 149.3 (d, C-16), 149.2 (d, C-5), 139.9 (d, C-14), 139.3 (d, C-3'),

<b>C<sub>35</sub>H<sub>21</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>6</sub>O</b> (809.79):	ber.	C 51.91	H 2.61	N 10.38
	gef.	C 51.95	H 2.71	N 11.12.

### 7.4.9 Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2 C^1, N$ ][3-(3-hydroxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**80b**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **40** (500 mg, 411  $\mu$ mol) und der Ligand **69b** (201 mg, 843  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$ /EtOH 4:1 (15 mL) umgesetzt. Nach FC (75 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /Aceton 4:1;  $R_f$  = 0.29) wird **80b** (216 mg, 32 %) als feinkristalliner gelber Feststoff mit einem Schmp. von 158 °C (DSC) erhalten.

**$^1H$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 9.36 (s, 1 H, OH), 8.28–8.22 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.19 (ddd,  $^3J_{13,14}$  = 8.0,  $^4J_{13,15}$  = 1.4,  $^5J_{13,16}$  = 0.9, 1 H, 13-H), 8.12–8.08 (m, 1 H, 14-H), 8.00–7.96 (m, 2 H, 3-, 3'-H), 7.73–7.70 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.65 (ddd,  $^3J_{5',4'}$  = 5.9,  $^4J_{5',3'}$  = 1.6,  $^5J_{5',2'}$  = 0.7, 1 H, 5'-H), 7.45–7.39 (m, 3 H, 15-, 20-, 24-H), 7.32 (ddd,  $^3J_{4',3'}$  = 7.4,  $^3J_{4',5'}$  = 5.9,  $^4J_{4',2'}$  = 1.4, 1 H, 4'-H), 7.25 (ddd,  $^3J_{4,3}$  = 7.4,  $^3J_{4,5}$  = 5.9,  $^4J_{4,2}$  = 1.4, 1 H, 4-H), 7.16 (dd,  $^3J_{23,22}$  = 8.0,  $^3J_{23,24}$  = 7.9, 1 H, 23-H), 6.91 (ddd,  $^2J_{10',F}$  = 12.5,  $^2J_{10',F}$  = 9.5,  $^4J_{10',8}$  = 2.4, 1 H, 10'-H), 6.84 (ddd,  $^2J_{10,F}$  = 12.4,  $^2J_{10,F}$  = 9.5,  $^4J_{10,8}$  = 2.4, 1 H, 10-H), 6.68 (ddd,  $^3J_{22,23}$  = 8.0,  $^3J_{22,20}$  = 2.6,  $^3J_{22,24}$  = 1.0, 1 H, 22-H), 5.71 (dd,  $^3J_{8',9'-F}$  = 8.26,  $^4J_{8',10'}$  = 2.4, 1 H, 8'-H), 5.63 (dd,  $^3J_{8,9-F}$  = 8.66,  $^4J_{8,10}$  = 2.4, 1 H, 8-H).

**$^{13}C$  NMR** (151 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 164.2 (s, C-18), 163.4–163.2 (m, C-1, -1'), 162.8 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 255,  $^3J_{C,11'-F}$  = 12, C-9'), 162.7 (s, C-17), 162.0 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 254,  $^3J_{C,11-F}$  = 13, C-9), 160.7 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 260,  $^3J_{C,9'-F}$  = 13, C-11'), 160.2 (dd,  $^1J_{C,F}$  = 259,  $^3J_{C,9-F}$  = 13, C-11), 158.8 (br. d,  $J$  = 5, C-7'), 157.25 (s, C-21), 154.3 (br. d,  $J$  = 7, C-7), 150.3 (s, C-12),

149.31, 149.29 (2d, C-5, -16), 149.2 (d, C-5'), 139.9 (d, C-14), 139.3 (d, C-3'), 138.8 (d, C-3), 133.8 (s, C-19), 129.3 (d, C-23), 128.1–128.0 (m, C-6'), 127.7–127.6 (m, C-6), 125.5 (d, C-15), 124.1 (d, C-4'), 123.8 (d, C-4), 122.8 (dd,  $^4J_{C,11-F} = 19$ , C-2'), 122.6 (dd,  $^4J_{C,11-F} = 19$ , C-2), 121.0 (d, C-13), 116.3 (d, C-24), 114.8 (d, C-22), 113.3 (ddd,  $^2J_{C,9'-F} = 17$ ,  $^4J_{C,11'-F} = 2$ , C-8'), 113.0 (ddd,  $^2J_{C,9-F} = 17$ ,  $^4J_{C,11-F} = 2$ , C-8), 112.1 (d, C-20), 98.3 (ddd,  $^3J_{C,11'-F} = 27$ ,  $^3J_{C,9'-F} = 27$ , C-10'), 97.4 (ddd,  $^3J_{C,11-F} = 27$ ,  $^3J_{C,9-F} = 27$ , C-10).

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = -106.76, -108.03, -108.81, -109.97$ .

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 801 (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 573 (34)  $[\text{M-Triazolylpyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

**HRMS** (EI): ber. 808.1316 für  $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{IrN}_6\text{O}$   $[\text{M}]^{+\bullet}$   
gef. 808.1300.

**UV/Vis**:

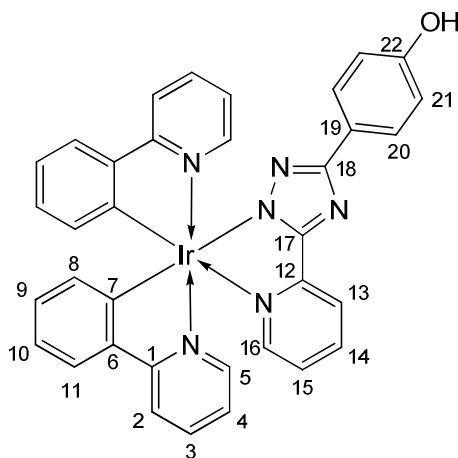
$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 257 (50700), 235 (47100), 232 (48600)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
256 (51700), 193 (78400)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3086 (w), 1600 (vs), 1574 (s), 1478 (m), 1424 (s), 1402 (s), 1292 (m), 1244 (m), 1228 (m), 1163 (m), 1102 (m), 1033 (w), 987 (s), 884 (m), 845 (m), 827 (s), 785 (m), 749 (vs), 611 (w), 566 (m).

**$\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{IrN}_6\text{O}$**  (809.79): ber. C 51.91 H 2.61 N 10.38  
gef. C 50.35 H 2.71 N 9.81.

**7.4.10 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][3-(4-hydroxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**81a**)**



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **41** (300 mg, 280  $\mu$ mol) und der Ligand **69a** (167 mg, 700  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$ /EtOH 7:2 (9 mL) umgesetzt. Nach FC (200 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /Aceton 1:1;  $R_f$  = 0.39) wird **81a** (251 mg, 61 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 301 °C (DSC) erhalten.

**$^1H$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 9.54 (s, 1 H, OH), 8.26 (ddd,  $^3J_{2,3}$  = 8.4,  $^4J_{2,4}$  = 1.3,  $^5J_{2,5}$  = 0.7, 1 H, 2-H), 8.23 (dd,  $^3J_{2',3'}$  = 8.5,  $^4J_{2',4'}$  = 1.3, 1 H, 2'-H), 8.21–8.19 (m, 1 H, 13-H), 8.08 (ddd,  $^3J_{14,13}$  = 7.8,  $^3J_{14,15}$  = 7.6,  $^4J_{14,16}$  = 1.6, 1 H, 14-H), 7.94–7.90 (m, 3 H, 3-, 3'-, 11'-H), 7.88 (dd,  $^3J_{11,10}$  = 7.9,  $^4J_{11,9}$  = 1.2, 1 H, 11-H), 7.81 (AA'XX',  $N$  = 8.8, 2 H, 20-H), 7.72 (dd,  $^3J_{5',4'}$  = 5.9,  $^4J_{5',3'}$  = 1.2, 1 H, 5'-H), 7.68–7.65 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.40 (ddd,  $^3J_{15,14}$  = 7.6,  $^3J_{15,16}$  = 5.6,  $^4J_{15,13}$  = 1.4, 1 H, 15-H), 7.26 (ddd,  $^3J_{4',3'}$  = 7.4,  $^3J_{4',5'}$  = 5.8,  $^4J_{4',2'}$  = 1.3, 1 H, 4'-H), 7.22–7.19 (m, 1 H, 4-H), 7.02 (ddd,  $^3J_{10',9'}$  = 7.6,  $^3J_{10',11'}$  = 7.6,  $^4J_{10',8'}$  = 1.1, 1 H, 10'-H), 6.97–6.91 (m, 2 H, 9'-, 10-H), 6.82 (ddd,  $^3J_{9,8}$  = 7.5,  $^3J_{9,10}$  = 7.4,  $^4J_{9,11}$  = 1.2, 1 H, 9-H), 6.79 (AA'XX',  $N$  = 8.8, 2 H, 21-H), 6.28 (dd,  $^3J_{8',9'}$  = 7.6,  $^4J_{8',10'}$  = 1.1, 1 H, 8'-H), 6.26 (dd,  $^3J_{8,9}$  = 7.5,  $^4J_{8,10}$  = 1.0, 1 H, 8-H).

**$^{13}C$  NMR** (150 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$  [ppm] = 167.5 (s, C-1), 167.3 (s, C-1'), 164.0 (s, C-18), 162.6 (s, C-17), 157.0 (s, C-22), 154.0 (s, C-7'), 150.9 (s, C-12), 150.0 (s, C-7), 149.0 (d, C-5'), 148.9 (d, C-16),

148.4 (d, C-5), 144.5 (s, C-6'), 143.8 (s, C-6), 139.2 (d, C-14), 137.9 (d, C-3'), 137.4 (d, C-3), 131.3 (d, C-8'), 131.3 (d, C-8), 129.8 (d, C-9'), 129.0 (d, C-9), 126.8 (d, C-20), 124.7 (d, C-5), 124.6 (d, C-11'), 124.2 (s, C-19), 124.2 (d, C-11), 123.3 (d, C-4'), 123.0 (d, C-4), 121.5 (d, C-10'), 120.7 (d, C-13), 120.6 (d, C-10), 119.3 (d, C-2'), 119.2 (d, C-2), 114.9 (d, C-21).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 738 (100)  $[M]^{+\bullet}$ , 501 (66)  $[M\text{-Triazolyipyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

**HRMS (EI):** ber. 736.1692 für  $C_{35}H_{25}IrN_6O [M]^{+\bullet}$

gef. 736.1680.

**UV/Vis:**

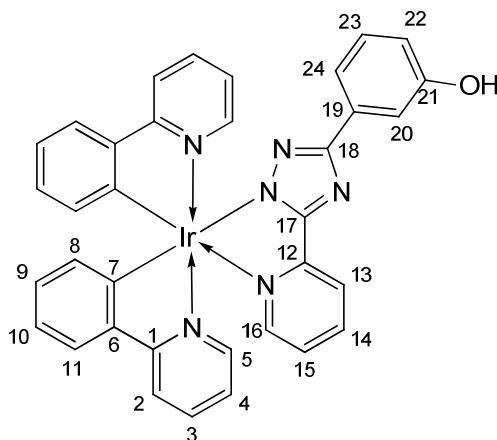
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 410 (4200), 340 (14100), 264 (53200), 232 (35600)  $[CHCl_3]$ ;  
350 (10400), 264 (54700), 192 (89200)  $[CH_3CN]$ .

**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3035 (w), 2887 (w), 2794 (w), 2663 (w), 2579 (w), 1708 (m), 1605 (s), 1583 (m), 1562 (w), 1534 (w), 1509 (w), 1475 (s), 1459 (m), 1422 (s), 1384 (m), 1357 (m), 1317 (w), 1269 (m), 1235 (m), 1222 (m), 1157 (m), 1101 (w), 1061 (w), 1029 (m), 1005 (w), 839 (m), 792 (w), 755 (vs), 734 (s), 670 (w), 630 (m), 563 (w), 531 (w).

**$C_{35}H_{25}IrN_6O$  (737.83):** ber. C 56.97 H 3.42 N 11.39  
gef. C 56.73 H 3.45 N 10.13.

### 7.4.11 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ][3-(3-hydroxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**81b**)



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **41** (300 mg, 280  $\mu$ mol) und der Ligand **69b** (137 mg, 574  $\mu$ mol) in  $CH_2Cl_2$ /EtOH 4:1 (10 mL) umgesetzt. Nach FC (100 g  $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /Aceton 4:1;  $R_f$  = 0.62) wird **81b** (269 mg, 65 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 319 °C (DSC) erhalten.

**$^1H$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 9.34 (s, 1 H, OH), 8.20–8.14 (m, 3 H, 2-, 2'-, 13-H), 8.03 (ddd,  $^3J_{14,13}$  = 7.9,  $^3J_{14,15}$  = 7.6,  $^4J_{14,16}$  = 1.5, 1 H, 14-H), 7.87–7.82 (m, 3 H, 3-, 3'-, 11'-H), 7.81 (dd,  $^3J_{11,10}$  = 7.7,  $^4J_{11,9}$  = 1.2, 1 H, 11-H), 7.66 (dd,  $^3J_{5,4}$  = 5.9,  $^4J_{5,3}$  = 1.2, 1 H, 5-H), 7.63 (ddd,  $^3J_{16,15}$  = 5.6,  $^4J_{16,14}$  = 1.5,  $^5J_{16,13}$  = 0.9, 1 H, 16-H), 7.61 (ddd,  $^3J_{5',4'}$  = 5.9,  $^4J_{5',3'}$  = 1.4,  $^5J_{5',2'}$  = 0.7, 1 H, 5'-H), 7.44 (dd,  $^4J_{20,22}$  = 2.6,  $^4J_{20,24}$  = 1.5, 1 H, 20-H), 7.41–7.39 (m, 1 H, 24-H), 7.35 (ddd,  $^3J_{15,14}$  = 7.6,  $^3J_{15,16}$  = 5.6,  $^4J_{15,13}$  = 1.4, 1 H, 15-H), 7.18 (ddd,  $^3J_{4',3'}$  = 7.4,  $^3J_{4',5'}$  = 5.9,  $^4J_{4',2'}$  = 1.4, 1 H, 4'-H), 7.16–7.12 (m, 2 H, 4-, 23-H), 6.98–6.94 (m, 1 H, 9'-H), 6.91–6.87 (m, 1 H, 9-H), 6.87 (dd,  $^3J_{10',11'}$  = 7.4,  $^3J_{10',9'}$  = 7.4,  $^4J_{10',8'}$  = 1.2, 1 H, 10'-H), 6.77 (ddd,  $^3J_{10,11}$  = 7.7,  $^3J_{10,9}$  = 7.4,  $^4J_{10,8}$  = 1.2, 1 H, 10-H), 6.66 (dd,  $^3J_{22,23}$  = 8.1,  $^4J_{22,20}$  = 2.6,  $^4J_{22,24}$  = 1.0, 1 H, 22-H), 6.23 (dd,  $^3J_{8',9'}$  = 7.5,  $^4J_{8',10'}$  = 1.2, 1 H, 8'-H), 6.20 (dd,  $^3J_{8,9}$  = 7.64,  $^4J_{8,10}$  = 1.2, 1 H, 8-H).

**$^{13}C$  NMR** (151 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta$ [ppm] = 167.4 (s, C-1), 167.2 (s, C-1'), 163.8 (s, C-18), 162.8 (s, C-17), 157.2 (s, C-21), 153.9 (s, C-7'), 150.8 (s, C-12), 149.9 (s, C-7), 148.9 (d, C-5), 148.9 (d, C-16),

148.4 (d, C-5'), 144.5 (s, C-6'), 143.7 (s, C-6), 139.2 (d, C-14), 137.9 (d, C-3'), 137.4 (d, C-3), 134.1 (s, C-19), 131.3 (d, C-8'), 131.2 (d, C-8), 129.8 (d, C-10'), 129.3 (d, C-23), 129.0 (d, C-10), 124.9 (d, C-15), 124.6 (d, C-11'), 124.2 (d, C-11), 123.3 (d, C-4'), 123.0 (d, C-4), 121.5 (d, C-9'), 120.7 (d, C-13), 120.6 (d, C-9), 119.3 (d, C-2'), 119.2 (d, C-2), 116.2 (d, C-24), 114.5 (d, C-22), 112.0 (d, C-20).

**MS (EI):**

$m/z$  (%) = 738 (100)  $[M]^{+\bullet}$ , 501 (46)  $[M\text{-Triazolyipyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

**HRMS (EI):** ber. 736.1692 für  $C_{35}H_{25}IrN_6O [M]^{+\bullet}$

gef. 736.1688.

**UV/Vis:**

$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 386 (6500), 347 (11000), 266 (53400)  $[CHCl_3]$ ;

352 (10600), 263 (51900), 196 (75200), 193 (85000)  $[CH_3CN]$ .

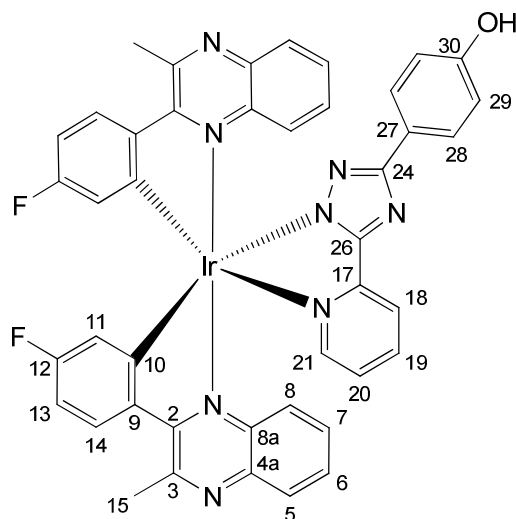
**IR (ATR):**

$\tilde{\nu}$   $[cm^{-1}]$  = 3047 (w), 1605 (m), 1582 (m), 1561 (w), 1475 (s), 1417 (s), 1308 (w), 1268 (w), 1224 (m), 1152 (m), 1102 (w), 1060 (w), 1029 (m), 1001 (w), 882 (m), 793 (m), 750 (s), 727 (vs), 693 (m), 628 (w), 554 (w).

Eine zufrieden stellende **Elementaranalyse** konnte nicht erhalten werden.



**7.4.12 *mer*-Bis[5-fluor-2-(3-methylchinoxalin-2-yl- $\kappa N^1$ )phenyl- $\kappa C^1$ ][3-(4-hydroxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III) (**82**)**



Gemäß AAV1 werden das Chloro-Dimer **44** (150 mg, 107  $\mu$ mol) und der Ligand **69a** (64 mg, 267  $\mu$ mol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  4:1 (10 mL) umgesetzt. Nach FC (40 g  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton 1:1;  $R_f = 0.59$ ) wird **82** (116 mg, 60 %) als roter Feststoff mit einem Schmp. von 313  $^\circ\text{C}$  (DSC) erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta[\text{ppm}] = 9.52$  (s, 1 H, OH), 8.58 (dd,  $^3J_{14',13'} = 9.1$ ,  $^4J_{14',F'} = 5.6$ , 1 H, 14'-H), 8.39 (dd,  $^3J_{14,13} = 9.0$ ,  $^4J_{14,F} = 5.7$ , 1 H, 14-H), 7.97 (d,  $^3J_{21,20} = 5.5$ , 1 H, 21-H), 7.91–7.79 (m, 4 H, 5'-, 8-, 8'-, 19-H), 7.63 (AA'XX',  $N = 8.6$ , 2 H, 28-H), 7.57 (br. d,  $^3J_{18,19} = 7.7$ , 1 H, 18-H), 7.54–7.48 (m, 2 H, 7-, 7'-H), 7.39 (ddd,  $^3J_{20,19} = 7.3$ ,  $^3J_{20,21} = 5.5$ ,  $^4J_{20,18} = 1.30$ , 1 H, 20-H), 7.20 (d,  $^3J_{5,6} = 8.7$ , 1 H, 5-H), 7.14–7.03 (m, 3 H, 6-, 6'-, 13'-H), 6.99 (ddd,  $^3J_{13,14} = 8.9$ ,  $^2J_{13,F} = 8.9$ ,  $^4J_{13,11} = 2.7$ , 1 H, 13-H), 6.74 (AA'XX',  $N = 8.6$ , 1 H, 29-H), 6.56 (dd,  $^2J_{11',F'} = 9.1$ ,  $^4J_{11',13'} = 2.7$ , 1 H, 11'-H), 6.22 (dd,  $^2J_{11,F} = 9.3$ ,  $^4J_{11,13} = 2.7$ , 1 H, 11-H), 3.33 (s, 3 H, 15'-H), 3.24 (s, 3 H, 15-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta[\text{ppm}] = 164.2$  (s, C-2), 164.1 (s, C-24), 163.5 (s, C-2'), 162.224 (d,  $^1J_{12',F'} = 255$ , C-12'), 162.223 (d,  $^3J_{10',F'} = 6$ , C-10'), 161.7 (s, C-26), 161.5 (d,  $^1J_{12,F} = 253$ , C-12), 157.1 (s, C-30), 154.8 (d,  $^3J_{10,F} = 7$ , C-10), 152.2 (s, C-3'), 152.1 (s, C-3), 150.0 (s,

C-17), 146.4 (d, C-21), 142.6 (s, C-9), 142.1 (s, C-9'), 139.6 (d, C-19), 139.5 (s, C-4a'), 139.3 (s, C-8a'), 139.0 (s, C-4a), 138.9 (s, C-8a), 133.3 (dd,  $^3J_{14',F'} = 9$ , C-14'), 131.8 (dd,  $^3J_{14,F} = 10$ , C-14), 129.7 (d, C-7'), 129.6 (d, C-6'), 129.1 (d, C-7), 129.0 (d, C-6), 128.3 (d, C-8), 127.8 (d, C-8'), 126.7 (d, C-28), 126.0 (d, C-5'), 124.8 (d, C-20), 124.1 (s, C-27), 123.7 (d, C-5), 121.7 (dd,  $^2J_{11',F} = 16$ , C-11'), 120.1 (dd,  $^2J_{11,F} = 16$ , C-11), 120.0 (d, C-18), 115.0 (d, C-29), 109.6 (dd,  $^2J_{13',F'} = 23$ , C-13'), 109.1 (dd,  $^2J_{13,F} = 23$ , C-13), 26.8 (q, C-15'), 26.4 (q, C-15).

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = -108.83, -109.69$ .

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 904 (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 667 (39)  $[\text{M-Triazolylpyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

**HRMS** (EI): ber. 902.2040 für  $\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{IrN}_8\text{O} [\text{M}]^{+\bullet}$

gef. 902.2024.

**UV/Vis:**

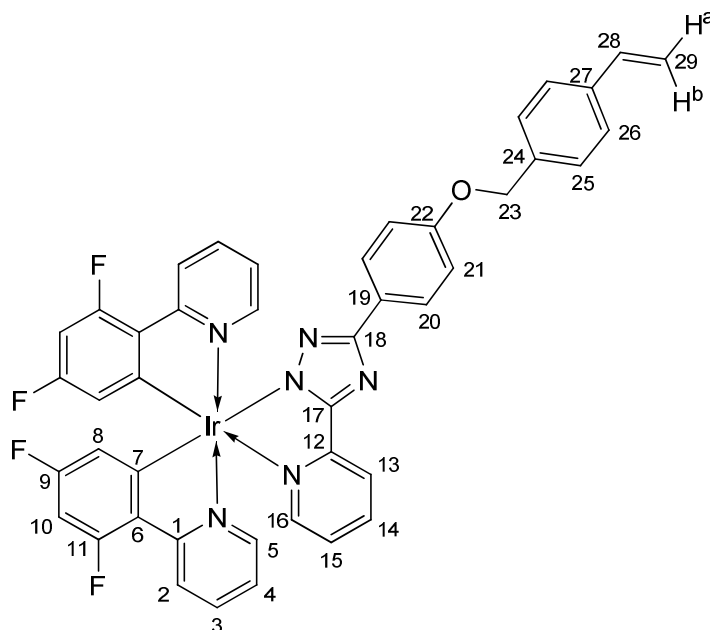
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$  ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 454 (4800), 363 (20200), 261 (45100), 233 (44000), 231 (44600)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
444 (4600), 358 (17800), 263 (44500), 210 (sh., 56000), 196 (69500), 193 (69500)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3126$  (w), 3048 (w), 2816 (w), 1613 (w), 1585 (m), 1565 (m), 1523 (s), 1459 (w), 1422 (m), 1388 (m), 1309 (m), 1260 (m), 1219 (m), 1193 (w), 1166 (s), 1125 (m), 1029 (m), 1001 (m), 857 (w), 841 (m), 805 (w), 768 (m), 749 (vs), 724 (m), 627 (m), 595 (m), 544 (m).

Eine zufrieden stellende **Elementaranalyse** konnte nicht erhalten werden.

**7.4.13 Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2 C^1, N$ ]{5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-[4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]-1,2,4-triazol-1-ido}-iridium(III) (**83a**)**



Gemäß AAV2 werden der Komplex **80a** (100 mg, 123  $\mu$ mol), NaH (60%ig in Mineralölsuspension) (6 mg, 148  $\mu$ mol) und das Benzylchlorid **75** (19 mg, 123  $\mu$ mol) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 1:1;  $R_f$  = 0.69) wird **83a** (80 mg, 70 %) als gelber Feststoff erhalten.<sup>XXIII</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.27–8.22 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.20–8.18 (m, 1 H, 13-H), 8.09 (ddd,  $^3J_{14,13}$  = 7.8,  $^3J_{14,15}$  = 7.8,  $^4J_{14,16}$  = 1.5, 1 H, 14-H), 8.00–7.96 (m, 2 H, 3-, 3'-H), 7.88 (AA'XX',  $N$  = 9.0, 2 H, 20-H), 7.71–7.68 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.65 (dd,  $^3J_{5',4'}$  = 5.9, 1.0, 1 H, 5'-H), 7.49 (AA'BB',  $N$  = 8.2, 2 H, 26-H), 7.45–7.41 (m, 3 H, 15-, 25-, 25'-H), 7.31 (ddd,  $^3J_{4',3'}$  = 7.4,  $^3J_{4',5'}$  = 5.9,  $^4J_{4',2'}$  = 1.3, 1 H, 4'-H), 7.25 (ddd,  $^3J_{4,3}$  = 7.4,  $^3J_{4,5}$  = 5.9,  $^4J_{4,2}$  = 1.4, 1 H, 4-H), 7.01 (AA'XX',  $N$  = 9.0, 2 H, 21-H), 6.84 (ddd,  $^3J_{H,F}$  = 12.5,  $^3J_{H,F}$  = 9.5,  $^4J_{10',8'}$  = 2.4, 1 H, 10'-H), 6.94–6.89 (m, 1 H, 10-H), 6.74 (dd,  $^3J_{28,29b}$  = 17.6,  $^3J_{28,29a}$  = 11.0, 1 H, 28-H), 5.85 (d,  $^3J_{29b,28}$  = 17.6, 1 H, 29-H<sup>b</sup>), 5.69 (dd,  $^2J_{8',F}$  = 8.2,  $^4J_{8',10'}$  = 2.4, 1 H, 8'-H), 5.62 (dd,  $^2J_{8,F}$  = 8.7,  $^4J_{8',10'}$  = 2.4, 1 H, 8-H), 5.27 (d,  $^3J_{29a,28}$  = 11.0, 1 H, 29-H<sup>a</sup>), 5.10 (s, 2 H, 23-H).

<sup>XXIII</sup> Bis 400 °C wird bei DSC-Messungen kein definierter Schmelz- oder Zersetzungspunkt gefunden, wobei die Verbindung nach der Messung schwarz vorliegt und sich demnach vermutlich zersetzt hat.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 164.0 (s, C-18), 163.4–163.2 (m, C-1, -1'), 162.8 (dd,  $^1J_{C,F} = 256$ ,  $^3J_{C,F-11'} = 12$ , C-9'), 162.6 (s, C-17), 162.1 (dd,  $^1J_{C,F} = 255$ ,  $^3J_{C,F-11} = 12$ , C-9), 160.7 (dd,  $^1J_{C,F} = 260$ ,  $^3J_{C,F-9'} = 12$ , C-11'), 160.2 (dd,  $^1J_{C,F} = 260$ ,  $^3J_{C,F-9} = 13$ , C-11), 158.8 (d,  $J = 6$ , C-7 oder C-7'), 158.0 (s, C-22), 154.3 (d,  $J = 6$ , C-7 oder C-7'), 150.3 (s, C-12), 149.3 (d, C-5), 149.3 (d, C-16), 149.2 (d, C-5'), 139.9 (d, C-14), 139.3 (d, C-3'), 138.9 (d, C-3), 136.6 (s, C-24), 136.6 (s, C-27), 136.2 (d, C-28), 128.1–128.0 (m, C-6'), 127.9 (d, C-25), 127.7–127.6 (m, C-6), 126.8 (d, C-20), 126.1 (d, C-26), 125.6 (s, C-19), 125.5 (d, C-15), 124.1 (d, C-4'), 123.8 (d, C-4), 122.9–122.5 (m, C-2, -2'), 121.0 (d, C-13), 114.6 (d, C-21), 114.4 (t, C-29), 113.3–113.0 (m, C-8, -8'), 98.3 (ddd,  $^3J_{C,9'-F} = 17$ ,  $^3J_{C,11'-F} = 17$ , C-10'), 97.4 (ddd,  $^3J_{C,9-F} = 17$ ,  $^3J_{C,11-F} = 17$ , C-10), 68.8 (t, C-23).

**<sup>19</sup>F NMR** (376 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = –106.74, –107.99, –108.79, –109.96.

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 926 (45) [M]<sup>+</sup>•, 809 (100) [M–CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>•, 573 (78) [M–Triazolylpyridin-Ligand]<sup>+</sup>•.

**UV/Vis**:

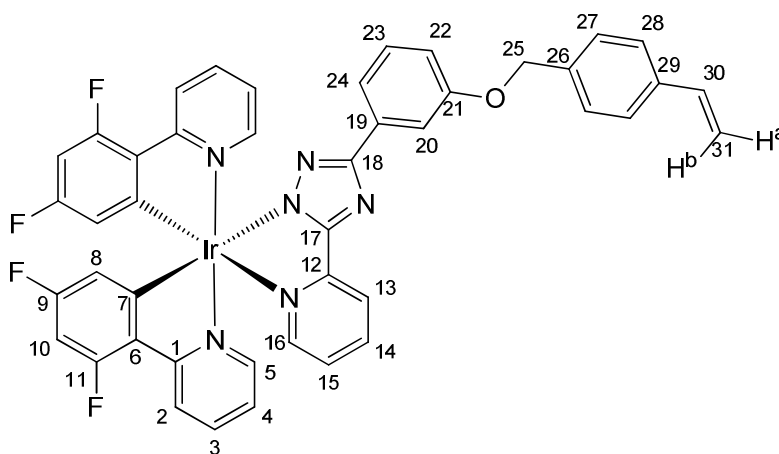
$\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon_{max}$ ) = 353 (23500), 259 (152100), 233 (175600), 231 (193800) [CHCl<sub>3</sub>];  
 345 (12200), 258 (73700) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>];  
 352 (11400), 255 (74900), 196 (100800), 193 (100200) [CH<sub>3</sub>CN].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 3666 (w), 3331 (w), 3192 (w), 3126 (w), 3083 (w), 2916 (w), 2862 (w), 1600 (s), 1574 (s), 1558 (m), 1512 (m), 1477 (m), 1456 (w), 1426 (m), 1403 (s), 1377 (m), 1292 (m), 1268 (w), 1240 (s), 1163 (s), 1103 (m), 1042 (w), 1029 (w), 1007 (m), 988 (s), 913 (w), 875 (w), 825 (s), 758 (m), 753 (vs), 715 (m), 660 (w), 567 (m).

**C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>6</sub>O** (925.95):    ber. C 57.07    H 3.16    N 9.08  
    gef. C 57.25    H 3.15    N 8.84.

**7.4.14 *mer*-Bis[3,5-difluor-2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2$ C<sup>1</sup>,N]{5-(2-pyridyl- $\kappa$ N)-3-[3-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]-1,2,4-triazol-1-ido}-iridium(III) (**83b**)**



Gemäß AAV2 werden der Komplex **80b** (400 mg, 494  $\mu$ mol), NaH (60%ig in Mineralölsuspension) (40 mg, 988  $\mu$ mol) und das Benzylchlorid **75** (151 mg, 988  $\mu$ mol) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1;  $R_f$  = 0.40) wird **83b** (255 mg, 56 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 287 °C (DSC) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.27–8.23 (m, 2 H, 2-, 2'-H), 8.20–8.19 (m, 1 H, 13-H), 8.10 (ddd, <sup>3</sup> $J_{14,15}$  = 7.8, <sup>3</sup> $J_{14,13}$  = 7.8, <sup>4</sup> $J_{14,16}$  = 1.5, 1 H, 14-H), 7.99–7.95 (m, 2 H, 3-, 3'-H), 7.72–7.69 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.66 (ddd, <sup>3</sup> $J_{5',4'}$  = 6.0, <sup>4</sup> $J_{5',3'}$  = 1.6, <sup>5</sup> $J_{5',2'}$  = 0.7, 1 H, 5'-H), 7.57 (dd, <sup>4</sup> $J_{20,22}$  = 2.5, <sup>4</sup> $J_{20,24}$  = 1.5, 1 H, 20-H), 7.56–7.54 (m, 1 H, 24-H), 7.48 (AA'BB',  $N$  = 8.6, 2 H, 28-H), 7.45–7.41 (m, 3 H, 15-, 27-H), 7.30 (ddd, <sup>3</sup> $J_{4',3'}$  = 7.5, <sup>3</sup> $J_{4',5'}$  = 6.0, <sup>4</sup> $J_{4',2'}$  = 1.4, 1 H, 4'-H), 7.27 (dd, <sup>3</sup> $J_{23,22}$  = 8.1, <sup>3</sup> $J_{23,24}$  = 8.0, 1 H, 23-H), 7.24 (ddd, <sup>3</sup> $J_{4,3}$  = 7.4, <sup>3</sup> $J_{4,5}$  = 5.9, <sup>4</sup> $J_{4,2}$  = 1.4, 1 H, 4-H), 6.94 (ddd, <sup>3</sup> $J_{22,23}$  = 8.1, <sup>4</sup> $J_{22,20}$  = 2.5, <sup>4</sup> $J_{22,24}$  = 0.9, 1 H, 22-H), 6.91 (ddd, <sup>2</sup> $J_{10',F}$  = 12.4, <sup>2</sup> $J_{10',F}$  = 9.5, <sup>4</sup> $J_{10'8'}$  = 2.4, 1 H, 10'-H), 6.83 (ddd, <sup>2</sup> $J_{10,F}$  = 12.5, <sup>2</sup> $J_{10,F}$  = 9.5, <sup>4</sup> $J_{10,8}$  = 2.4, 1 H, 10-H), 6.74 (dd, <sup>3</sup> $J_{30,31b}$  = 17.7, <sup>3</sup> $J_{30,31a}$  = 11.0, 1 H, 30-H), 5.84 (dd, <sup>3</sup> $J_{31b,30}$  = 17.7, <sup>2</sup> $J_{31b,31a}$  = 0.9, 1 H, 31-H<sup>b</sup>), 5.70 (dd, <sup>3</sup> $J_{8',9-F}$  = 8.3, <sup>4</sup> $J_{8',10'}$  = 2.4, 1 H, 8'-H), 5.63 (dd,

$^3J_{8,9-F} = 8.7$ ,  $^4J_{8,10} = 2.4$ , 1 H, 8-H), 5.27 (dd,  $^3J_{31a,30} = 10.9$ ,  $^2J_{31a,31b} = 0.9$ , 1 H, 31-H<sup>a</sup>), 5.11 (s, 2 H, 25-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 163.9$  (s, C-18), 163.3 (d,  $^3J_{\text{C},11-F} = 7$ , C-1), 163.2 (d,  $^3J_{\text{C},11'-F} = 7$ , C-1'), 162.8 (dd,  $^1J_{\text{C},F} = 255$ ,  $^3J_{\text{C},11'-F} = 13$ , C-9'), 162.8 (s, C-17), 162.1 (dd,  $^1J_{\text{C},F} = 253$ ,  $^3J_{\text{C},11-F} = 13$ , C-9), 160.7 (dd,  $^1J_{\text{C},F} = 260$ ,  $^3J_{\text{C},9'-F} = 13$ , C-11'), 160.2 (dd,  $^1J_{\text{C},F} = 258$ ,  $^3J_{\text{C},9-F} = 13$ , C-11), 158.6 (d,  $^3J_{\text{C},9'-F} = 6$ , C-7'), 158.3 (s, C-21), 154.2 (d,  $^3J_{\text{C},9-F} = 6$ , C-7), 150.2 (s, C-12), 149.31 (d, C-5'), 149.31 (d, C-5 oder C-16), 149.2 (d, C-5 oder C-16), 139.9 (d, C-14), 139.3 (d, C-3'), 138.8 (d, C-3), 136.7 (s, C-26), 136.5 (s, C-29), 136.2 (d, C-30), 134.1 (s, C-19), 129.4 (d, C-23), 128.1–128.0 (m, C-6'), 127.8 (d, C-27), 127.7–127.6 (m, C-6), 126.1 (d, C-28), 125.6 (d, C-15), 124.1 (d, C-4'), 123.8 (d, C-4), 122.8 (dd,  $^4J_{\text{C},11'-F} = 19$ , C-2'), 122.6 (dd,  $^4J_{\text{C},11-F} = 19$ , C-2), 121.1 (d, C-13), 118.2 (d, C-24), 114.3 (t, C-31), 114.2 (d, C-22), 113.3 (dd,  $^2J_{\text{C},9'-F} = 17$ , C-8') 113.1 (dd,  $^2J_{\text{C},9-F} = 16$ , C-8), 115.6 (d, C-20), 98.3 (ddd,  $^2J_{\text{C},F} = 27$ ,  $^2J_{\text{C},F} = 27$ , C-10'), 97.4 (ddd,  $^2J_{\text{C},F} = 27$ ,  $^2J_{\text{C},F} = 27$ , C-10), 68.7 (t, C-25).

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta[\text{ppm}] = -106.75, -107.96, -108.80, -109.95$ .

**MS** (EI):

$m/z$  (%) = 926 (100)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 573 (78)  $[\text{M-Triazolylpyridin-Ligand}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis**:

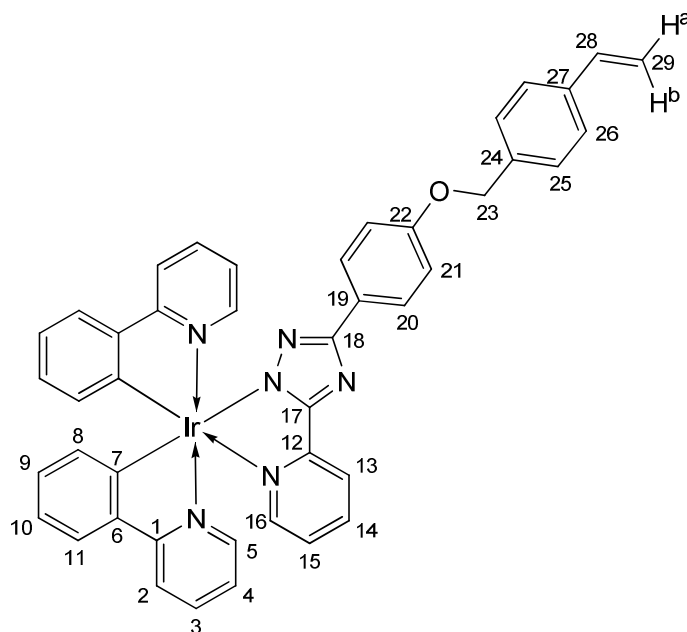
$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 452 (500), 351 (12200), 257 (73900), 234 (69600), 231 (69600)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
330 (14100), 253 (73200), 196 (96800), 193 (102000)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$   $[\text{cm}^{-1}] = 3062$  (w), 2886 (w), 2854 (w), 1599 (s), 1570 (s), 1557 (s), 1477 (m), 1455 (m), 1433 (m), 1402 (s), 1290 (m), 1268 (m), 1243 (m), 1224 (m), 1159 (m), 1100 (s), 1049 (m), 985 (s), 916 (m), 876 (m), 854 (m), 826 (s), 790 (s), 751 (vs), 715 (m), 692 (m), 608 (w), 567 (m).

**C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>F<sub>4</sub>IrN<sub>6</sub>O** (925.95):    ber.   C 57.07    H 3.16    N 9.08  
    gef.   C 57.06    H 3.04    N 8.82.

**7.4.15 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2 C^1, N$ ]{5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-[4-(4-vinylbenzyl-oxy)phenyl]-1,2,4-triazol-1-ido}-iridium(III) (**84a**)**



Gemäß AAV2 werden der Komplex **81a** (100 mg, 136  $\mu$ mol), NaH (60%ig in Mineralölsuspension) (7 mg, 136  $\mu$ mol) und das Benzylchlorid **75** (21 mg, 136  $\mu$ mol) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1; *R<sub>f</sub>* = 0.58) wird **84a** (100 mg, 86 %) als gelber Feststoff mit einem Zersetzungspunkt bei 338 °C (DSC) erhalten.

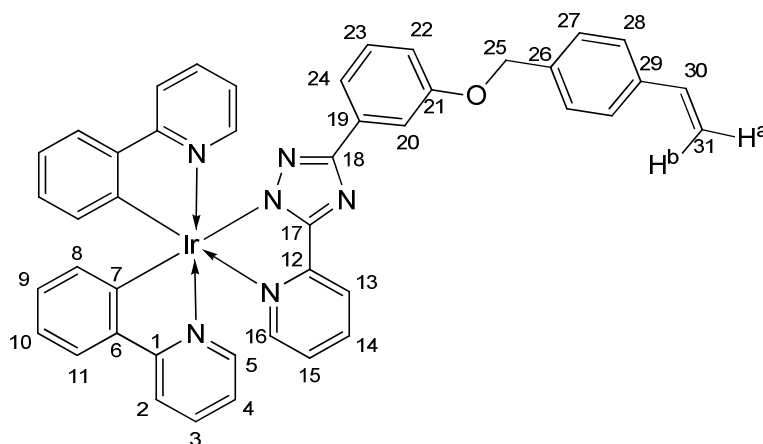
**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

$\delta$ [ppm] = 8.19 (d,  $^3J_{2,3}$  = 8.0, 1 H, 2-H), 8.17–8.14 (m, 2 H, 2'-, 13-H), 8.02 (ddd,  $^3J_{14,13}$  = 7.9,  $^3J_{14,15}$  = 7.9,  $^4J_{14,16}$  = 1.5 Hz, 1 H, 14-H), 7.89–7.82 (m, 5 H, 3-, 3'-, 11'-, 20-H), 7.81 (d,  $^3J_{11,10}$  = 7.8, 1 H, 11-H), 7.70 (dd,  $^3J_{5',4'}$  = 5.9,  $^4J_{5',3'}$  = 0.7, 1 H, 5'-H), 7.62–7.59 (m, 2 H, 5-, 16-H), 7.48 (AA'BB', *N* = 8.1, 2 H, 26-H), 7.42 (AA'BB', *N* = 8.1, 2 H, 25-H), 7.35–7.32 (m, 1 H, 4'-H), 7.20–7.17 (m, 1 H, 4-H), 7.15–7.12 (m, 1 H, 21-H), 6.99 (AA'XX', *N* = 8.8, 2 H, 21'-H), 6.96 (dd,  $^3J_{10',9'}$  = 7.5,  $^3J_{10',11'}$  = 7.5, 1 H, 10'-H), 6.91–6.84 (m, 2 H, 9'-, 10-H), 6.78–6.70 (m, 2 H, 9-, 28-H), 6.22–6.18 (m, 2 H, 8-, 8'-H), 5.84 (d,  $^3J_{29b,28}$  = 17.7, 1 H,

<b>C<sub>44</sub>H<sub>33</sub>IrN<sub>6</sub>O</b> (853.99):	ber.	C 61.88	H 3.89	N 9.84
	gef.	C 61.87	H 3.79	N 9.66.



**7.4.16 Bis[2-(2-pyridyl)phenyl- $\kappa^2C^1,N$ ]{5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-[3-(4-vinylbenzyl-oxy)phenyl]-1,2,4-triazol-1-yl}-iridium(III) (**84b**)**



Gemäß AAV2 werden der Komplex **81b** (100 mg, 136  $\mu\text{mol}$ ), NaH (60%ig in Mineralölsuspension) (7 mg, 136  $\mu\text{mol}$ ) und das Benzylchlorid **75** (21 mg, 136  $\mu\text{mol}$ ) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Nach FC (25 g  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Aceton 4:1;  $R_f = 0.81$ ) wird **84b** (40 mg, 34 %) als gelber Feststoff mit einem Schmp. von 69 °C (DSC) erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta[\text{ppm}] = 8.21\text{--}8.14$  (m, 3 H, 2-, 2', 13-H), 8.03 (ddd,  $^3J_{14,15} = 7.8$ ,  $^3J_{14,13} = 7.8$ ,  $^4J_{14,16} = 1.5$ , 1 H, 14-H), 7.86–7.82 (m, 3 H, 3-, 3', 11'-H), 7.80 (dd,  $^3J_{11,10} = 8.0$ ,  $^4J_{11,9} = 1.1$ , 1 H, 11-H), 7.67 (dd,  $^3J_{5',4'} = 5.9$ ,  $^4J_{5',3'} = 0.8$ , 1 H, 5'-H), 7.63 (ddd,  $^3J_{16,15} = 5.7$ ,  $^4J_{16,14} = 1.5$ ,  $^5J_{16,13} = 0.8$ , 1 H, 16-H), 7.61 (ddd,  $^3J_{5,4} = 5.9$ ,  $^4J_{5,3} = 1.4$ ,  $^5J_{5,2} = 0.6$ , 1 H, 5-H), 7.59 (dd,  $^4J_{20,22} = 2.6$ ,  $^4J_{20,24} = 1.5$ , 1 H, 20-H), 7.56–7.54 (m, 1 H, 24-H), 7.48 (AA'BB',  $N = 8.2$ , 2 H, 28-H), 7.42 (AA'BB',  $N = 8.2$ , 2 H, 27-H), 7.36–7.33 (m, 1 H, 15-H), 7.26 (dd,  $^3J_{23,24} = 8.0$ ,  $^3J_{23,22} = 8.1$ , 1 H, 23-H), 7.17 (ddd,  $^3J_{4',3'} = 7.3$ ,  $^3J_{4',5'} = 5.9$ ,  $^4J_{4',2'} = 1.4$ , 1 H, 4'-H), 7.13 (ddd,  $^3J_{4,3} = 7.4$ ,  $^3J_{4,5} = 5.9$ ,  $^4J_{4,2} = 1.4$ , 1 H, 4-H), 6.96 (ddd,  $^3J_{10',11'} = 7.7$ ,  $^3J_{10',9'} = 7.6$ ,  $^4J_{10',8'} = 1.2$ , 1 H, 10'-H), 6.92 (ddd,  $^3J_{22,23} = 8.1$ ,  $^4J_{22,20} = 2.6$ ,  $^4J_{22,24} = 0.9$ , 1 H, 22-H), 6.90–6.85 (m, 2 H, 9'-, 10-H), 6.76 (ddd,  $^3J_{9,10} = 7.5$ ,  $^3J_{9,8} = 7.5$ ,  $^4J_{9,11} = 1.1$ , 1 H, 9-H), 6.74 (dd,  $^3J_{30,31b} = 17.6$ ,  $^3J_{30,30a} = 10.9$ , 1 H, 30-H), 6.24–6.20 (m, 2 H, 8-, 8'-H), 5.84 (dd,  $^3J_{31b,30} = 17.6$ ,  $^2J_{31b,31a} = 0.9$ , 1 H, 31-H<sup>b</sup>), 5.26 (dd,  $^3J_{31a,30} = 10.9$ ,  $^2J_{31a,31b} = 0.9$ , 1 H, 31-H<sup>a</sup>), 5.10 (s, 2 H, 25-H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta$  [ppm] = 167.5 (s, C-1), 167.2 (s, C-1'), 163.6 (s, C-18), 163.0 (s, C-17), 158.3 (s, C-21), 153.7 (s, C-7'), 150.7 (s, C-12), 149.8 (s, C-7), 149.0 (d, C-5'), 148.9 (d, C-16), 148.4 (d, C-5), 144.5 (s, C-6'), 143.8 (s, C-6), 139.3 (d, C-14), 138.0 (d, C-3'), 137.4 (d, C-3), 136.7 (s, C-26), 136.5 (s, C-29), 136.2 (d, C-30), 134.3 (s, C-19), 131.3 (d, C-8'), 131.3 (d, C-8), 129.8 (d, C-9'), 129.4 (d, C-23), 129.0 (d, C-9), 127.8 (d, C-27), 126.1 (d, C-28), 125.0 (d, C-15), 124.7 (d, C-11'), 124.2 (d, C-11), 123.3 (d, C-4'), 123.1 (d, C-4), 121.6 (d, C-10'), 120.9 (d, C-13), 120.7 (d, C-10), 119.4 (d, C-2'), 119.3 (d, C-2), 118.2 (d, C-24), 114.3 (t, C-31), 113.9 (d, C-22), 111.5 (d, C-20), 68.7 (t, C-25).

**HRMS** (ESI): ber. 855.2418 für  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{IrN}_6\text{O}^{+\bullet} [\text{M}+\text{H}]^{+\bullet}$   
gef. 855.2419.

**UV/Vis:**

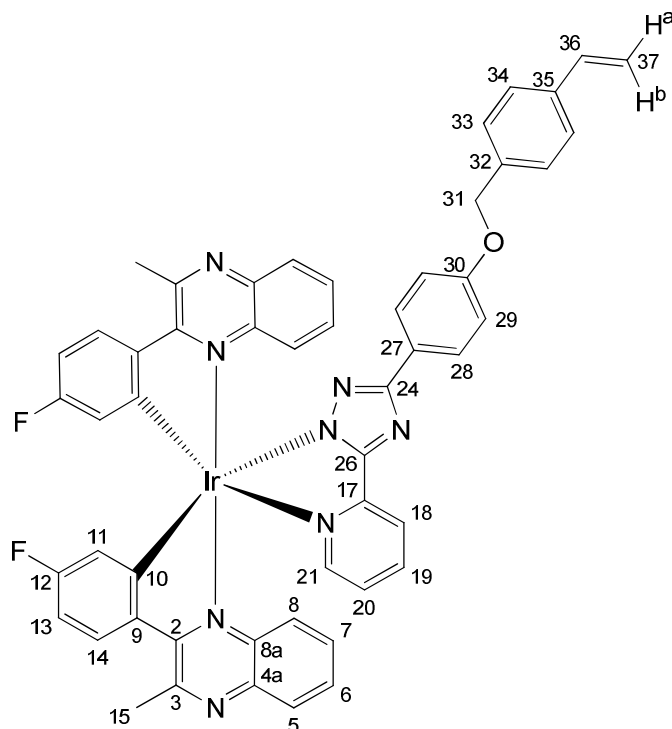
$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 350 (10400), 236 (61800), 236 (45500) [ $\text{CHCl}_3$ ];  
325 (13300), 255 (61800), 193 (52600) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ ].

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3040 (w), 2953 (w), 2923 (w), 2854 (w), 1604 (s), 1582 (m), 1523 (w), 1475 (s), 1459 (m), 1416 (m), 1377 (w), 1311 (w), 1268 (m), 1224 (m), 1159 (m), 1028 (m), 1009 (m), 989 (m), 891 (m), 851 (w), 827 (m), 792 (m), 750 (vs), 730 (s), 691 (m), 629 (w).

Eine zufrieden stellende **Elementaranalyse** konnte nicht erhalten werden.

**7.4.17 Bis[5-fluor-2-(3-methylchinoxalin-2-yl- $\kappa N^1$ )phenyl- $\kappa C^1$ ]{5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-3-[4-(4-vinylbenzyloxy)phenyl]-1,2,4-triazol-1-ido}-iridium(III) (**85**)**



Gemäß AAV2 werden der Komplex **82** (200 mg, 221  $\mu$ mol), NaH (60%ig in Mineralölsuspension) (10.4 mg, 264  $\mu$ mol) und das Benzylchlorid **75** (34 mg, 221  $\mu$ mol) in abs. DMF (5 mL) umgesetzt. Nach FC (50 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 4:1;  $R_f$  = 0.70) wird **85** (155 mg, 69 %) als roter Feststoff mit einem Schmp. von 203 °C (DSC) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ [ppm] = 8.42 (dd,  $^3J_{14',13'} = 9.1$ ,  $^3J_{14',F'} = 5.4$ , 1 H, 14'-H), 8.27 (dd,  $^3J_{14,13} = 9.0$ ,  $^3J_{14,F} = 5.5$ , 1 H, 14-H), 8.04 (d,  $^3J_{5',6'} = 8.7$ , 1 H, 5'-H), 7.93 (d,  $^3J_{21,20} = 5.5$ , 1 H, 21-H), 7.88 (AA'XX',  $N = 8.0$ , 2 H, 28-H), 7.81 (dd,  $^3J_{8',7'} = 8.2$ ,  $^4J_{8',6'} = 1.1$ , 1 H, 8'-H), 7.78 (d,  $^3J_{8,7} = 7.7$ , 1 H, 8-H), 7.77–7.73 (m, 1 H, 18-H), 7.61 (dd,  $^3J_{19,20} = 7.4$ ,  $^3J_{19,18} = 7.4$ , 1 H, 19-H), 7.46–7.38 (m, 5 H, 7'-, 33-, 34-H), 7.36 (dd,  $^3J_{7,8} = 7.7$ ,  $^3J_{7,6} = 7.5$ , 1 H, 7-H), 7.21 (d,  $^3J_{5,6} = 8.7$ , 1 H, 5-H), 7.15–7.09 (m, 2 H, 6'-, 20-H), 6.98–6.92 (m, 3 H, 13'-, 29-H), 6.91–6.86 (m, 2 H, 6-, 13-H), 6.73 (dd,  $^3J_{36,37b} = 17.7$ ,  $^3J_{36,37a} = 10.9$ , 1 H, 36-H), 6.59 (dd,  $^2J_{11',F'} = 8.9$ ,  $^4J_{11',13'} = 2.7$ , 1 H, 11'-H), 6.13 (dd,  $^2J_{11,F} = 9.2$ ,  $^4J_{11,13} = 2.6$ , 1 H, 11-H), 5.76 (d,  $^3J_{37b,36} = 17.7$ , 1 H, 37-H<sup>b</sup>), 5.26 (d,  $^3J_{37a,36} = 10.9$ , 1 H, 37-H<sup>a</sup>), 5.06 (s, 2 H, C-31), 3.34 (s, 3 H,

C-15'), 3.33 (s, 3 H, C-15).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = 165.1$  (br. s, C-24), 164.6 (s, C-2), 163.3 (s, C-2'), 163.1 (d,  $^1J_{12',\text{F}'} = 258$ , C-12'), 162.7 (br. s, C-10'), 162.43 (d,  $^1J_{12,\text{F}} = 249$ , C-12), 162.1 (br. s, C-26), 158.6 (br. s, C-27), 154.1 (br. s, C-10), 151.9 (s, C-3), 151.6 (br. s, C-17), 150.8 (s, C-3'), 146.1 (d, C-21), 142.3 (s, C-9), 141.7 (s, C-9'), 140.6 (s, C-4a'), 139.9 (s, C-8a'), 139.7 (s, C-4a), 139.6 (s, C-8a), 138.5 (br. d, C-19), 137.2 (s, C-35), 136.6 (s, C-30), 136.5 (d, C-36), 131.9 (dd,  $^3J_{14',\text{F}'} = 9$ , C-14'), 131.1 (dd,  $^3J_{14,\text{F}} = 9$ , C-14), 130.9 (d, C-6'), 130.0 (d, C-7'), 129.0 (2d, C-6, -8), 128.7 (d, C-7), 127.9 (d, C-8'), 127.7 (d, C-33), 127.4 (d, C-28), 127.0 (d, C-5'), 126.4 (d, C-34), 124.0 (d, C-5), 123.5 (br. d, C-20), 122.9 (dd,  $^2J_{11',\text{F}'} = 17$ , C-11'), 121.0 (br. d, C-18), 120.8 (dd,  $^2J_{11,\text{F}} = 18$ , C-11), 114.6 (d, C-29), 114.0 (t, C-37), 110.1 (dd,  $^2J_{13',\text{F}'} = 24$ , C-13'), 109.9 (dd,  $^2J_{13,\text{F}} = 23$ , C-13), 69.7 (t, C-31), 27.4 (q, C-15'), 26.8 (q, C-15).

**$^{19}\text{F}$  NMR** (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta[\text{ppm}] = -108.60, -109.55$ .

**MS** (ESI):

$m/z$  (%) = 1021  $[\text{M}+\text{H}]^{+\bullet}$ .

**UV/Vis:**

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) = 452 (6400), 361 (28400), 285 (sh., 51000), 260 (74500), 231 (85000)  $[\text{CHCl}_3]$ ;  
445 (3300), 356 (13300), 256 (41600), 199 (62000), 192 (59300)  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ .

**IR** (ATR):

$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1610$  (m), 1585 (m), 1565 (m), 1527 (m), 1457 (m), 1426 (m), 1387 (m), 1349 (m), 1311 (m), 1246 (m), 1217 (m), 1195 (s), 1168 (m), 1128 (m), 1047 (w), 1002 (m), 907 (w), 858 (w), 834 (m), 788 (w), 755 (vs), 659 (w), 640 (m), 626 (m), 599 (m), 551 (w).

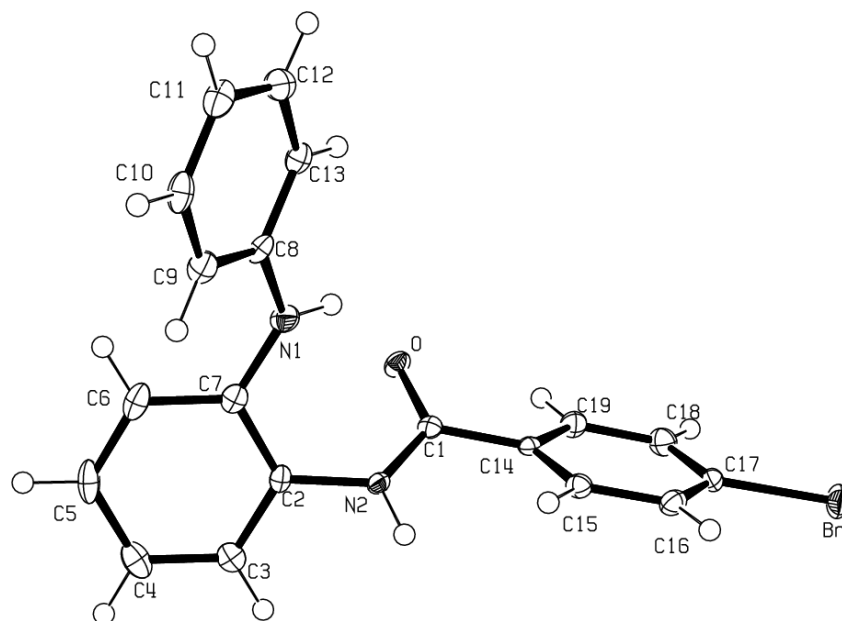
---

<b>C<sub>52</sub>H<sub>37</sub>F<sub>2</sub>IrN<sub>8</sub>O</b> (1020.12):	ber.	C 61.22	H 3.66	N 10.98
	gef.	C 61.10	H 3.77	N 10.26.



## 8 Kristallstrukturdaten

### 8.1 4-Brom-*N*-(2-(phenylamin)phenyl)benzamid (4)



Empirische Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}$	
Formelgewicht	367.24	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 21/c	
Zelldimensionen	$a = 9.7466(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.8882(6)$ Å	$\beta = 101.829(4)^\circ$
	$c = 9.5076(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1622.44(13)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.503 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$2.539 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	744	
Kristallgröße	$0.30 \times 0.14 \times 0.14 \text{ mm}^3$	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.95 bis $28.70^\circ$	

Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -24 \leq k \leq 24, -12 \leq l \leq 12$
Anzahl gemessener Reflexionen	33595
Unabhängige Reflexionen	4187 [R(int) = 0.0362]
Vollständigkeit zu $\theta = 28.70^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.87828
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4187 / 0 / 216
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.998
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0558
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0575
Größtes Maximum und Minimum	0.446 und $-0.365 \text{ e.Å}^{-3}$

**Tabelle 11:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	8056.4(2)	5463.5(1)	7138.0(2)	22.6(1)
O	4514.7(11)	2910.8(6)	2401.5(9)	15.2(2)
N(1)	1606.2(14)	2594.3(8)	2045.7(13)	18.7(3)
N(2)	3908.6(13)	2473.0(7)	4428.5(12)	12.4(3)
C(1)	4561.0(14)	2959.8(8)	3713.2(14)	12.0(3)
C(2)	3152.9(15)	1831.4(8)	3803.4(14)	12.2(3)
C(3)	3529.8(16)	1139.7(8)	4428.4(15)	16.2(3)
C(4)	2784.3(17)	503.9(9)	3937.3(17)	21.3(3)
C(5)	1649.9(17)	559.7(9)	2789.8(17)	22.7(4)
C(6)	1275.5(16)	1240.6(9)	2145.3(16)	20.4(3)
C(7)	1999.5(15)	1896.4(9)	2651.1(14)	15.0(3)
C(8)	240.6(15)	2827.7(9)	1434.6(14)	15.1(3)
C(9)	-942.0(16)	2522.6(9)	1832.2(16)	19.3(3)
C(10)	-2263.7(16)	2788.1(9)	1224.1(17)	20.5(3)
C(11)	-2437.5(17)	3365.2(9)	229.9(16)	21.8(3)
C(12)	-1259.7(17)	3681.2(9)	-134.1(16)	20.4(3)
C(13)	62.8(16)	3414.6(8)	447.9(14)	15.7(3)
C(14)	5365.8(14)	3571.6(8)	4577.4(14)	11.3(3)
C(15)	4996.5(15)	3864.4(8)	5805.2(14)	14.0(3)
C(16)	5787.1(16)	4431.5(8)	6573.4(15)	16.2(3)



C(17)	6958.1(16)	4690.6(8)	6112.6(15)	15.4(3)
C(18)	7350.9(16)	4401.1(8)	4902.4(16)	18.5(3)
C(19)	6539.6(16)	3848.6(8)	4129.4(15)	16.3(3)

**Tabelle 12:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Br-C(17)	1.8921(14)	N(2)-C(1)-C(14)	116.56(12)
O-C(1)	1.2417(16)	C(3)-C(2)-C(7)	120.44(14)
N(1)-C(7)	1.395(2)	C(3)-C(2)-N(2)	118.03(12)
N(1)-C(8)	1.4023(19)	C(7)-C(2)-N(2)	121.40(13)
N(2)-C(1)	1.3426(18)	C(4)-C(3)-C(2)	121.01(14)
N(2)-C(2)	1.4260(17)	C(3)-C(4)-C(5)	119.10(15)
C(1)-C(14)	1.4912(19)	C(6)-C(5)-C(4)	120.55(14)
C(2)-C(3)	1.389(2)	C(5)-C(6)-C(7)	121.20(14)
C(2)-C(7)	1.4045(19)	N(1)-C(7)-C(6)	122.06(13)
C(3)-C(4)	1.379(2)	N(1)-C(7)-C(2)	120.28(13)
C(4)-C(5)	1.389(2)	C(6)-C(7)-C(2)	117.67(14)
C(5)-C(6)	1.379(2)	C(13)-C(8)-C(9)	118.74(14)
C(6)-C(7)	1.402(2)	C(13)-C(8)-N(1)	118.64(14)
C(8)-C(13)	1.395(2)	C(9)-C(8)-N(1)	122.53(14)
C(8)-C(9)	1.396(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.17(15)
C(9)-C(10)	1.383(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.91(15)
C(10)-C(11)	1.386(2)	C(12)-C(11)-C(10)	118.84(15)
C(11)-C(12)	1.386(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.85(15)
C(12)-C(13)	1.379(2)	C(12)-C(13)-C(8)	120.47(14)
C(14)-C(19)	1.391(2)	C(19)-C(14)-C(15)	119.52(13)
C(14)-C(15)	1.3924(19)	C(19)-C(14)-C(1)	117.73(12)
C(15)-C(16)	1.388(2)	C(15)-C(14)-C(1)	122.75(13)
C(16)-C(17)	1.384(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.35(14)
C(17)-C(18)	1.385(2)	C(17)-C(16)-C(15)	118.90(14)
C(18)-C(19)	1.380(2)	C(16)-C(17)-C(18)	121.61(13)
		C(16)-C(17)-Br	119.86(11)
C(7)-N(1)-C(8)	126.48(14)	C(18)-C(17)-Br	118.52(12)
C(1)-N(2)-C(2)	124.66(11)	C(19)-C(18)-C(17)	118.97(14)
O-C(1)-N(2)	122.65(13)	C(18)-C(19)-C(14)	120.63(14)
O-C(1)-C(14)	120.79(13)		

**Tabelle 13:** Wasserstoff-Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(01)	2274(18)	2898(10)	1913(16)	22(5)
H(02)	4145(17)	2480(9)	5367(18)	20(4)
H(3)	4313	1104	5206	19
H(4)	3043	34	4378	26
H(5)	1127	125	2446	27
H(6)	513	1266	1344	24
H(9)	-839	2132	2522	23
H(10)	-3063	2572	1492	25
H(11)	-3348	3541	-194	26
H(12)	-1364	4087	-793	24
H(13)	858	3632	175	19
H(15)	4199	3675	6119	17
H(16)	5529	4638	7402	19
H(18)	8166	4580	4609	22
H(19)	6785	3656	3283	20

**Tabelle 14:** Torsionswinkel [ $^\circ$ ].

C(2)-N(2)-C(1)-O	3.1(2)	C(7)-N(1)-C(8)-C(9)	26.0(2)
C(2)-N(2)-C(1)-C(14)	-176.55(13)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	1.7(2)
C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	124.96(15)	N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	178.18(14)
C(1)-N(2)-C(2)-C(7)	-59.28(19)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.9(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.9(2)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	175.71(13)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.7(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.2(2)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.8(2)	N(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-177.37(13)
C(8)-N(1)-C(7)-C(6)	32.2(2)	O-C(1)-C(14)-C(19)	-30.1(2)
C(8)-N(1)-C(7)-C(2)	-147.87(14)	N(2)-C(1)-C(14)-C(19)	149.57(13)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-177.72(14)	O-C(1)-C(14)-C(15)	150.55(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	2.3(2)	N(2)-C(1)-C(14)-C(15)	-29.76(19)
C(3)-C(2)-C(7)-N(1)	178.66(13)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	0.4(2)
N(2)-C(2)-C(7)-N(1)	3.0(2)	C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	179.69(13)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.4(2)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.1(2)
N(2)-C(2)-C(7)-C(6)	-177.06(12)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.4(2)
C(7)-N(1)-C(8)-C(13)	-157.47(14)	C(15)-C(16)-C(17)-Br	179.99(11)

C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.0(2)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	1.0(2)
Br-C(17)-C(18)-C(19)	-178.61(11)	C(1)-C(14)-C(19)-C(18)	-178.31(13)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.7(2)		

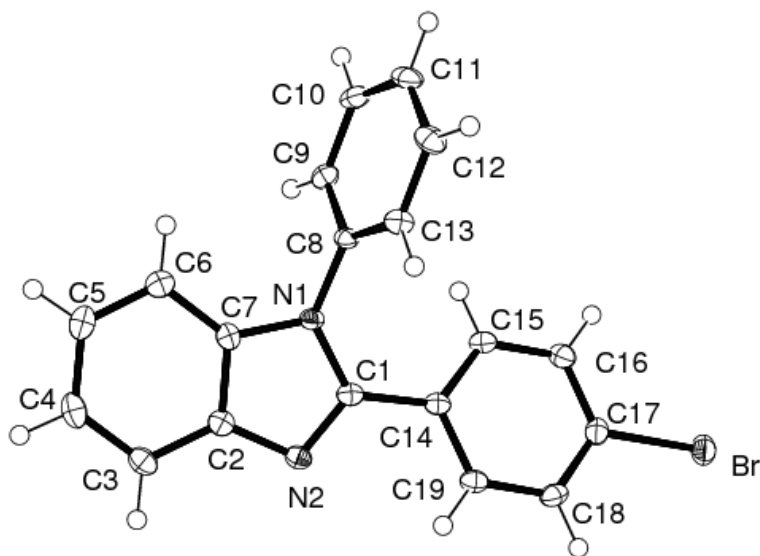
**Tabelle 15:** Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(01)...O	0.876(18)	2.138(17)	2.8422(17)	137.0(15)
N(1)-H(01)...Br#1	0.876(18)	3.104(17)	3.5605(14)	114.8(13)
N(2)-H(02)...O#2	0.875(16)	2.019(16)	2.8505(15)	158.5(15)

Symmetrietransformationen für äquivalente Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 x,-y+1/2,z+1/2

## 8.2 2-(4-Bromphenyl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (1)



Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub>
Formelgewicht	349.22
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin

Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	a = 8.2091(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.4117(6) Å	$\beta = 90.679(5)^\circ$
	c = 19.2668(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1488.48(17) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.558 Mg m <sup>-3</sup>	
Absorptionskoeffizient	2.759 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	704	
Kristallgröße	0.20 × 0.10 × 0.05 mm <sup>3</sup>	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.11 bis 30.51°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -27 \leq l \leq 26$	
Anzahl gemessener Reflexionen	44377	
Unabhängige Reflexionen	4538 [R(int) = 0.0592]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.50^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen	
Max. und min. Transmission	0.8744 und 0.7160	
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4538 / 0 / 199	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.016	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0709	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0506, wR2 = 0.0774	
Größtes Maximum und Minimum	0.476 und -0.398 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle 16:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	659.1(3)	5850.9(2)	1943.6(1)	25.6(1)
N(1)	2464.9(17)	5838.4(15)	5537.6(7)	14.7(3)
N(2)	3228.0(18)	3654.2(16)	5192.0(8)	16.5(3)
C(1)	2643(2)	4896.9(18)	4991.6(9)	15.0(3)
C(2)	3467(2)	3778.4(19)	5902.7(9)	16.6(3)
C(3)	4071(2)	2789(2)	6384.4(10)	20.7(4)

C(4)	4160(2)	3199(2)	7071.9(10)	23.6(4)
C(5)	3656(2)	4556(2)	7288.1(10)	22.7(4)
C(6)	3077(2)	5553(2)	6821.2(10)	19.8(4)
C(7)	2990(2)	5129.5(19)	6129.2(9)	15.9(3)
C(8)	2106(2)	7327.7(17)	5536.2(8)	14.6(3)
C(9)	736(2)	7803.5(19)	5885.5(9)	17.7(3)
C(10)	425(2)	9252(2)	5911.9(10)	20.7(4)
C(11)	1467(2)	10199(2)	5594.4(10)	22.1(4)
C(12)	2813(2)	9712(2)	5244.5(10)	22.0(4)
C(13)	3155(2)	8269.2(19)	5217.4(9)	18.1(3)
C(14)	2165(2)	5199.4(18)	4269.4(9)	14.3(3)
C(15)	977(2)	6199.6(19)	4085.6(9)	17.6(3)
C(16)	527(2)	6400(2)	3394.5(9)	19.2(4)
C(17)	1265(2)	5585.9(18)	2887.3(9)	17.9(3)
C(18)	2424(2)	4566.7(19)	3056.7(9)	18.5(4)
C(19)	2871(2)	4381.9(18)	3745.4(9)	17.0(3)

**Tabelle 17:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

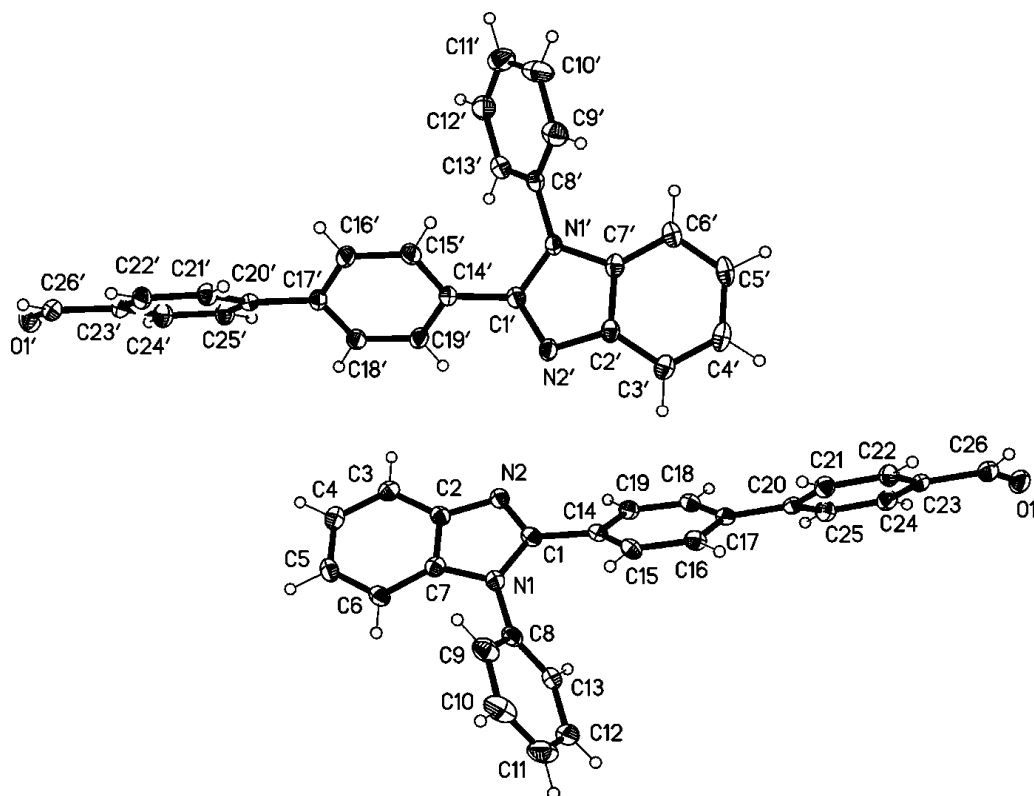
Br-C(17)	1.8958(18)	C(14)-C(19)	1.400(2)
N(1)-C(1)	1.384(2)	C(15)-C(16)	1.390(3)
N(1)-C(7)	1.385(2)	C(16)-C(17)	1.387(3)
N(1)-C(8)	1.432(2)	C(17)-C(18)	1.388(3)
N(2)-C(1)	1.320(2)	C(18)-C(19)	1.383(3)
N(2)-C(2)	1.386(2)	C(1)-N(1)-C(7)	106.41(14)
C(1)-C(14)	1.469(2)	C(1)-N(1)-C(8)	130.43(15)
C(2)-C(3)	1.401(2)	C(7)-N(1)-C(8)	122.34(14)
C(2)-C(7)	1.402(2)	C(1)-N(2)-C(2)	105.13(15)
C(3)-C(4)	1.381(3)	N(2)-C(1)-N(1)	112.71(15)
C(4)-C(5)	1.407(3)	N(2)-C(1)-C(14)	122.73(15)
C(5)-C(6)	1.380(3)	N(1)-C(1)-C(14)	124.49(15)
C(6)-C(7)	1.392(2)	N(2)-C(2)-C(3)	130.03(17)
C(8)-C(13)	1.384(2)	N(2)-C(2)-C(7)	110.32(15)
C(8)-C(9)	1.391(2)	C(3)-C(2)-C(7)	119.65(17)
C(9)-C(10)	1.388(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.64(18)
C(10)-C(11)	1.383(3)	C(3)-C(4)-C(5)	121.69(17)
C(11)-C(12)	1.380(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.61(18)
C(12)-C(13)	1.387(3)	C(5)-C(6)-C(7)	116.28(17)
C(14)-C(15)	1.398(2)	N(1)-C(7)-C(6)	131.45(17)

N(1)-C(7)-C(2)	105.44(15)	C(15)-C(14)-C(19)	118.73(16)
C(6)-C(7)-C(2)	123.11(16)	C(15)-C(14)-C(1)	123.23(15)
C(13)-C(8)-C(9)	121.28(16)	C(19)-C(14)-C(1)	117.93(15)
C(13)-C(8)-N(1)	119.87(15)	C(16)-C(15)-C(14)	120.70(16)
C(9)-C(8)-N(1)	118.79(15)	C(17)-C(16)-C(15)	119.12(17)
C(10)-C(9)-C(8)	118.93(17)	C(16)-C(17)-C(18)	121.36(17)
C(11)-C(10)-C(9)	120.13(17)	C(16)-C(17)-Br	119.43(14)
C(12)-C(11)-C(10)	120.32(17)	C(18)-C(17)-Br	119.20(14)
C(11)-C(12)-C(13)	120.49(18)	C(19)-C(18)-C(17)	119.06(16)
C(8)-C(13)-C(12)	118.85(16)	C(18)-C(19)-C(14)	121.02(16)

**Tabelle 18:** Torsionswinkel [°].

C(2)-N(2)-C(1)-N(1)	-0.66(19)	C(1)-N(1)-C(8)-C(9)	122.08(19)
C(2)-N(2)-C(1)-C(14)	-177.84(15)	C(7)-N(1)-C(8)-C(9)	-69.8(2)
C(7)-N(1)-C(1)-N(2)	0.32(19)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.0(3)
C(8)-N(1)-C(1)-N(2)	169.85(16)	N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	177.10(15)
C(7)-N(1)-C(1)-C(14)	177.45(15)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(3)
C(8)-N(1)-C(1)-C(14)	-13.0(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.5(3)
C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	-179.73(18)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.2(3)
C(1)-N(2)-C(2)-C(7)	0.75(19)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.6(3)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.18(17)	N(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-177.67(16)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.3(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	1.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.4(3)	N(2)-C(1)-C(14)-C(15)	152.55(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.3(3)	N(1)-C(1)-C(14)-C(15)	-24.3(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	1.3(3)	N(2)-C(1)-C(14)-C(19)	-23.6(2)
C(1)-N(1)-C(7)-C(6)	-179.70(18)	N(1)-C(1)-C(14)-C(19)	159.60(16)
C(8)-N(1)-C(7)-C(6)	9.7(3)	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.3(3)
C(1)-N(1)-C(7)-C(2)	0.16(18)	C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-177.37(16)
C(8)-N(1)-C(7)-C(2)	-170.41(15)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	179.32(17)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.8(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.5(3)	C(15)-C(16)-C(17)-Br	179.96(13)
N(2)-C(2)-C(7)-N(1)	-0.56(19)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.2(3)
C(3)-C(2)-C(7)-N(1)	179.86(15)	Br-C(17)-C(18)-C(19)	179.61(13)
N(2)-C(2)-C(7)-C(6)	179.31(16)	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.4(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-0.3(3)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0.9(3)
C(1)-N(1)-C(8)-C(13)	-60.8(2)	C(1)-C(14)-C(19)-C(18)	177.15(15)
C(7)-N(1)-C(8)-C(13)	107.31(19)		

### 8.3 [4'-(1-Phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol-2-yl)biphenyl-4-carbaldehyd Diethylether-Solvat] Dimer (13)



Empirische Formel	$C_{28}H_{23}N_2O_{1.5}$	
Formelgewicht	411.48	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P(-1)$	
Zelldimensionen	$a = 9.6798(8)$ Å	$\alpha = 76.589(6)^\circ$
	$b = 12.4320(11)$ Å	$\beta = 88.911(6)^\circ$
	$c = 18.5787(12)$ Å	$\gamma = 76.533(6)^\circ$
Volumen	$2113.5(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.293 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.080 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	868	
Kristallgröße	$0.35 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$	

Gemessener $\theta$ -Bereich	2.54 bis 28.28°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl gemessener Reflexionen	27465
Unabhängige Reflexionen	10279 [R(int) = 0.0440]
Vollständigkeit zu $\theta = 28.28^\circ$	97.8 %
Absorptionskorrektur	Keine
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	10279 / 81 / 613
Goodness-of-fit an $F^2$	0.865
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0840
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0817, wR2 = 0.0904
Größtes Maximum und Minimum	0.230 und $-0.267 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 19:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	366.5(10)	6001.3(8)	8254.6(5)	27.4(2)
N(1)	806.3(11)	8167.7(9)	1760.8(6)	20.3(3)
N(2)	304.0(11)	6438.8(9)	2003.7(6)	19.4(3)
C(1)	547.6(13)	7251.0(12)	2292.4(7)	19.0(3)
C(2)	400.9(13)	6823.7(12)	1244.6(7)	18.7(3)
C(3)	252.0(13)	6299.1(12)	668.8(7)	20.8(3)
C(4)	371.2(13)	6893.6(12)	-47.9(7)	22.4(3)
C(5)	633.4(13)	7982.7(12)	-197.1(7)	22.1(3)
C(6)	815.2(13)	8502.6(12)	361.0(7)	20.5(3)
C(7)	705.7(13)	7896.4(12)	1079.8(7)	19.1(3)
C(8)	954.4(14)	9257.6(12)	1831.6(7)	22.1(3)
C(9)	2102.6(15)	9662.2(13)	1526.0(8)	27.6(3)
C(10)	2206.4(17)	10739.6(13)	1562.9(9)	35.2(4)
C(11)	1194.1(18)	11399.2(14)	1917.7(9)	37.5(4)
C(12)	64.5(18)	10981.8(13)	2225.5(8)	33.3(4)
C(13)	-80.7(16)	9919.5(12)	2176.8(7)	26.2(3)
C(14)	601.1(14)	7164.0(11)	3095.6(7)	19.0(3)
C(15)	1521.7(14)	7626.6(11)	3434.4(7)	20.5(3)
C(16)	1590.5(14)	7459.2(11)	4197.4(7)	20.3(3)



---

C(17)	737.9(14)	6835.7(11)	4648.8(7)	17.9(3)
C(18)	-198.8(13)	6393.2(11)	4303.3(7)	19.0(3)
C(19)	-254.9(14)	6544.1(11)	3541.9(7)	19.7(3)
C(20)	866.6(14)	6622.7(11)	5466.9(7)	17.7(3)
C(21)	2177.5(14)	6494.4(11)	5815.3(7)	20.2(3)
C(22)	2304.2(14)	6281.0(11)	6577.7(7)	21.2(3)
C(23)	1134.9(14)	6190.8(11)	7013.5(7)	19.0(3)
C(24)	-178.2(14)	6303.8(11)	6672.0(7)	21.1(3)
C(25)	-308.7(14)	6518.0(11)	5908.5(7)	21.2(3)
C(26)	1318.5(15)	5986.5(11)	7820.2(7)	23.2(3)
O(1')	3865.0(11)	3534.0(9)	-3105.6(5)	34.5(3)
N(1')	4892.2(11)	2269.8(10)	3314.8(6)	19.2(3)
N(2')	3781.8(11)	4126.1(10)	2984.2(6)	20.1(3)
C(1')	4342.1(13)	3208.7(12)	2744.7(7)	18.6(3)
C(2')	3966.4(13)	3787.6(12)	3750.2(7)	19.1(3)
C(3')	3597.2(14)	4425.3(13)	4281.7(7)	23.5(3)
C(4')	3897.3(14)	3877.2(13)	5015.3(8)	26.0(3)
C(5')	4536.0(14)	2714.1(13)	5225.8(7)	26.0(3)
C(6')	4916.1(14)	2066.3(13)	4708.7(7)	23.4(3)
C(7')	4641.8(13)	2632.6(12)	3969.4(7)	19.8(3)
C(8')	5508.5(15)	1121.9(12)	3266.9(7)	22.0(3)
C(9')	6828.2(15)	573.2(13)	3599.6(8)	28.2(3)
C(10')	7404.1(16)	-543.6(13)	3563.3(9)	35.6(4)
C(11')	6679.3(18)	-1091.8(14)	3184.7(9)	37.3(4)
C(12')	5367.4(18)	-532.9(13)	2855.0(8)	35.4(4)
C(13')	4768.0(16)	573.1(13)	2899.5(8)	28.7(4)
C(14')	4411.4(13)	3197.8(11)	1953.6(7)	17.7(3)
C(15')	5650.9(14)	2690.6(12)	1648.4(7)	21.7(3)
C(16')	5706.3(14)	2761.4(12)	895.6(7)	21.0(3)
C(17')	4524.3(13)	3315.8(11)	426.1(7)	17.4(3)
C(18')	3280.5(14)	3802.0(12)	738.3(7)	19.7(3)
C(19')	3228.7(14)	3759.3(12)	1486.2(7)	19.6(3)
C(20')	4591.3(13)	3389.8(11)	-382.0(7)	17.3(3)
C(21')	5803.6(14)	3567.5(11)	-764.6(7)	19.7(3)
C(22')	5849.7(14)	3655.3(12)	-1520.7(7)	21.0(3)
C(23')	4694.6(14)	3548.9(11)	-1908.4(7)	19.0(3)
C(24')	3478.1(14)	3372.2(12)	-1534.4(7)	22.9(3)
C(25')	3426.8(14)	3297.1(12)	-781.8(7)	22.5(3)
C(26')	4793.6(15)	3620.0(12)	-2709.9(7)	23.9(3)

C(90)	7166(4)	-526(3)	827(2)	41.0(10)
C(91)	5572(3)	-324(3)	685.3(19)	31.7(7)
O(92)	5278(3)	-57(4)	-91(2)	31.9(7)
C(93)	3809(4)	72(3)	-243.3(19)	37.4(8)
C(94)	3556(5)	324(3)	-1070.2(19)	41.8(9)
C(95)	7926(3)	-621(3)	5859.8(18)	35.9(8)
C(96)	9412(4)	-467(4)	5727(2)	23.2(8)
O(97)	9522(3)	20(3)	4961(2)	29.6(8)
C(98)	10890(6)	188(4)	4802(3)	25.9(9)
C(99)	10993(5)	569(4)	3972(2)	35.3(11)

**Tabelle 20:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

O(1)-C(26)	1.2130(15)	C(18)-C(19)	1.3836(17)
N(1)-C(1)	1.3923(17)	C(20)-C(21)	1.3941(17)
N(1)-C(7)	1.3934(16)	C(20)-C(25)	1.4029(18)
N(1)-C(8)	1.4311(17)	C(21)-C(22)	1.3817(18)
N(2)-C(1)	1.3152(17)	C(22)-C(23)	1.3897(18)
N(2)-C(2)	1.3890(16)	C(23)-C(24)	1.3943(18)
C(1)-C(14)	1.4719(18)	C(23)-C(26)	1.4680(18)
C(2)-C(7)	1.3963(18)	C(24)-C(25)	1.3838(18)
C(2)-C(3)	1.4015(18)	O(1')-C(26')	1.2108(16)
C(3)-C(4)	1.3820(18)	N(1')-C(1')	1.3879(17)
C(4)-C(5)	1.3992(19)	N(1')-C(7')	1.3906(16)
C(5)-C(6)	1.3765(18)	N(1')-C(8')	1.4355(17)
C(6)-C(7)	1.3884(18)	N(2')-C(1')	1.3156(16)
C(8)-C(9)	1.3836(19)	N(2')-C(2')	1.3897(16)
C(8)-C(13)	1.3887(19)	C(1')-C(14')	1.4730(17)
C(9)-C(10)	1.384(2)	C(2')-C(3')	1.3961(18)
C(10)-C(11)	1.385(2)	C(2')-C(7')	1.3989(19)
C(11)-C(12)	1.377(2)	C(3')-C(4')	1.3777(19)
C(12)-C(13)	1.384(2)	C(4')-C(5')	1.399(2)
C(14)-C(19)	1.3938(18)	C(5')-C(6')	1.3837(19)
C(14)-C(15)	1.3961(18)	C(6')-C(7')	1.3896(18)
C(15)-C(16)	1.3848(18)	C(8')-C(13')	1.381(2)
C(16)-C(17)	1.3984(18)	C(8')-C(9')	1.3813(19)
C(17)-C(18)	1.3982(18)	C(9')-C(10')	1.387(2)
C(17)-C(20)	1.4835(18)	C(10')-C(11')	1.384(2)

C(11')-C(12')	1.375(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.45(15)
C(12')-C(13')	1.383(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.85(15)
C(14')-C(19')	1.3915(18)	C(12)-C(13)-C(8)	119.16(14)
C(14')-C(15')	1.3951(17)	C(19)-C(14)-C(15)	118.50(12)
C(15')-C(16')	1.3816(18)	C(19)-C(14)-C(1)	118.50(12)
C(16')-C(17')	1.3917(18)	C(15)-C(14)-C(1)	122.92(12)
C(17')-C(18')	1.3958(17)	C(16)-C(15)-C(14)	120.50(13)
C(17')-C(20')	1.4837(17)	C(15)-C(16)-C(17)	121.32(12)
C(18')-C(19')	1.3786(17)	C(18)-C(17)-C(16)	117.73(12)
C(20')-C(21')	1.3955(17)	C(18)-C(17)-C(20)	121.55(12)
C(20')-C(25')	1.4027(18)	C(16)-C(17)-C(20)	120.68(12)
C(21')-C(22')	1.3842(17)	C(19)-C(18)-C(17)	121.10(12)
C(22')-C(23')	1.3893(18)	C(18)-C(19)-C(14)	120.83(12)
C(23')-C(24')	1.3915(18)	C(21)-C(20)-C(25)	118.46(12)
C(23')-C(26')	1.4737(18)	C(21)-C(20)-C(17)	120.30(12)
C(24')-C(25')	1.3804(18)	C(25)-C(20)-C(17)	121.22(12)
		C(22)-C(21)-C(20)	120.42(12)
C(1)-N(1)-C(7)	105.98(11)	C(21)-C(22)-C(23)	121.01(12)
C(1)-N(1)-C(8)	130.33(11)	C(22)-C(23)-C(24)	119.10(12)
C(7)-N(1)-C(8)	123.17(11)	C(22)-C(23)-C(26)	118.93(12)
C(1)-N(2)-C(2)	105.20(11)	C(24)-C(23)-C(26)	121.97(12)
N(2)-C(1)-N(1)	112.81(11)	C(25)-C(24)-C(23)	120.03(12)
N(2)-C(1)-C(14)	122.95(12)	C(24)-C(25)-C(20)	120.98(12)
N(1)-C(1)-C(14)	124.18(12)	O(1)-C(26)-C(23)	125.40(13)
N(2)-C(2)-C(7)	110.56(11)	C(1')-N(1')-C(7')	106.36(11)
N(2)-C(2)-C(3)	129.93(13)	C(1')-N(1')-C(8')	128.30(11)
C(7)-C(2)-C(3)	119.51(12)	C(7')-N(1')-C(8')	125.20(11)
C(4)-C(3)-C(2)	117.79(13)	C(1')-N(2')-C(2')	105.12(11)
C(3)-C(4)-C(5)	121.37(13)	N(2')-C(1')-N(1')	112.77(11)
C(6)-C(5)-C(4)	121.78(13)	N(2')-C(1')-C(14')	123.18(12)
C(5)-C(6)-C(7)	116.53(13)	N(1')-C(1')-C(14')	124.03(12)
C(6)-C(7)-N(1)	131.54(13)	N(2')-C(2')-C(3')	129.53(13)
C(6)-C(7)-C(2)	122.98(12)	N(2')-C(2')-C(7')	110.54(11)
N(1)-C(7)-C(2)	105.45(11)	C(3')-C(2')-C(7')	119.92(12)
C(9)-C(8)-C(13)	120.57(14)	C(4')-C(3')-C(2')	118.00(14)
C(9)-C(8)-N(1)	119.39(12)	C(3')-C(4')-C(5')	121.31(13)
C(13)-C(8)-N(1)	119.97(12)	C(6')-C(5')-C(4')	121.70(13)
C(10)-C(9)-C(8)	119.30(14)	C(5')-C(6')-C(7')	116.57(14)
C(9)-C(10)-C(11)	120.63(15)	C(6')-C(7')-N(1')	132.33(13)

C(6')-C(7')-C(2')	122.45(12)	C(16')-C(17')-C(20')	120.81(11)
N(1')-C(7')-C(2')	105.21(11)	C(18')-C(17')-C(20')	121.20(11)
C(13')-C(8')-C(9')	120.77(14)	C(19')-C(18')-C(17')	121.22(12)
C(13')-C(8')-N(1')	119.74(12)	C(18')-C(19')-C(14')	120.51(12)
C(9')-C(8')-N(1')	119.48(13)	C(21')-C(20')-C(25')	118.37(12)
C(8')-C(9')-C(10')	119.12(15)	C(21')-C(20')-C(17')	120.97(12)
C(11')-C(10')-C(9')	120.40(15)	C(25')-C(20')-C(17')	120.65(12)
C(12')-C(11')-C(10')	119.76(15)	C(22')-C(21')-C(20')	120.67(12)
C(11')-C(12')-C(13')	120.44(15)	C(21')-C(22')-C(23')	120.36(12)
C(8')-C(13')-C(12')	119.49(14)	C(22')-C(23')-C(24')	119.61(12)
C(19')-C(14')-C(15')	118.64(12)	C(22')-C(23')-C(26')	118.89(12)
C(19')-C(14')-C(1')	119.20(11)	C(24')-C(23')-C(26')	121.50(12)
C(15')-C(14')-C(1')	122.08(12)	C(25')-C(24')-C(23')	120.01(12)
C(16')-C(15')-C(14')	120.53(12)	C(24')-C(25')-C(20')	120.98(12)
C(15')-C(16')-C(17')	121.08(12)	O(1')-C(26')-C(23')	125.02(13)
C(16')-C(17')-C(18')	117.99(12)		

**Tabelle 21:** Torsionswinkel [°].

C(2)-N(2)-C(1)-N(1)	-0.06(14)	N(2)-C(2)-C(7)-C(6)	-177.78(11)
C(2)-N(2)-C(1)-C(14)	-177.48(12)	C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	2.71(19)
C(7)-N(1)-C(1)-N(2)	0.30(15)	N(2)-C(2)-C(7)-N(1)	0.39(14)
C(8)-N(1)-C(1)-N(2)	172.06(12)	C(3)-C(2)-C(7)-N(1)	-179.12(11)
C(7)-N(1)-C(1)-C(14)	177.69(11)	C(1)-N(1)-C(8)-C(9)	130.78(14)
C(8)-N(1)-C(1)-C(14)	-10.6(2)	C(7)-N(1)-C(8)-C(9)	-58.69(18)
C(1)-N(2)-C(2)-C(7)	-0.21(14)	C(1)-N(1)-C(8)-C(13)	-51.96(19)
C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	179.23(13)	C(7)-N(1)-C(8)-C(13)	118.57(14)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	178.55(12)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.4(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.04(18)	N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	176.80(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.07(19)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.4(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.85(19)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.8(2)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-178.87(13)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	2.0(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-1.22(19)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-1.3(2)
C(1)-N(1)-C(7)-C(6)	177.55(13)	N(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-178.56(12)
C(8)-N(1)-C(7)-C(6)	5.0(2)	N(2)-C(1)-C(14)-C(19)	-31.87(18)
C(1)-N(1)-C(7)-C(2)	-0.41(13)	N(1)-C(1)-C(14)-C(19)	151.01(13)
C(8)-N(1)-C(7)-C(2)	-172.91(11)	N(2)-C(1)-C(14)-C(15)	144.86(14)

N(1)-C(1)-C(14)-C(15)	-32.3(2)	C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	0.53(19)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	0.8(2)	C(5')-C(6')-C(7')-N(1')	178.95(13)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-175.97(12)	C(5')-C(6')-C(7')-C(2')	-2.45(19)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.6(2)	C(1')-N(1')-C(7')-C(6')	177.89(14)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.54(19)	C(8')-N(1')-C(7')-C(6')	1.9(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(20)	177.43(12)	C(1')-N(1')-C(7')-C(2')	-0.89(13)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.53(19)	C(8')-N(1')-C(7')-C(2')	-176.83(12)
C(20)-C(17)-C(18)-C(19)	-176.42(11)	N(2')-C(2')-C(7')-C(6')	-177.94(12)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.4(2)	C(3')-C(2')-C(7')-C(6')	2.8(2)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0.23(19)	N(2')-C(2')-C(7')-N(1')	0.99(14)
C(1)-C(14)-C(19)-C(18)	177.10(12)	C(3')-C(2')-C(7')-N(1')	-178.30(12)
C(18)-C(17)-C(20)-C(21)	145.22(13)	C(1')-N(1')-C(8')-C(13')	-52.70(19)
C(16)-C(17)-C(20)-C(21)	-32.67(19)	C(7')-N(1')-C(8')-C(13')	122.34(14)
C(18)-C(17)-C(20)-C(25)	-33.20(19)	C(1')-N(1')-C(8')-C(9')	128.30(14)
C(16)-C(17)-C(20)-C(25)	148.90(13)	C(7')-N(1')-C(8')-C(9')	-56.66(18)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.7(2)	C(13')-C(8')-C(9')-C(10')	-0.2(2)
C(17)-C(20)-C(21)-C(22)	-179.14(12)	N(1')-C(8')-C(9')-C(10')	178.74(12)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.1(2)	C(8')-C(9')-C(10')-C(11')	1.4(2)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.8(2)	C(9')-C(10')-C(11')-C(12')	-1.3(2)
C(21)-C(22)-C(23)-C(26)	-178.77(12)	C(10')-C(11')-C(12')-C(13')	0.0(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.9(2)	C(9')-C(8')-C(13')-C(12')	-1.0(2)
C(26)-C(23)-C(24)-C(25)	178.74(13)	N(1')-C(8')-C(13')-C(12')	179.98(12)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	0.1(2)	C(11')-C(12')-C(13')-C(8')	1.2(2)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	0.7(2)	N(2')-C(1')-C(14')-C(19')	-43.58(19)
C(17)-C(20)-C(25)-C(24)	179.10(12)	N(1')-C(1')-C(14')-C(19')	138.36(13)
C(22)-C(23)-C(26)-O(1)	172.39(13)	N(2')-C(1')-C(14')-C(15')	133.11(14)
C(24)-C(23)-C(26)-O(1)	-7.2(2)	N(1')-C(1')-C(14')-C(15')	-44.9(2)
C(2')-N(2')-C(1')-N(1')	0.10(14)	C(19')-C(14')-C(15')-C(16')	1.0(2)
C(2')-N(2')-C(1')-C(14')	-178.15(12)	C(1')-C(14')-C(15')-C(16')	-175.69(13)
C(7')-N(1')-C(1')-N(2')	0.52(15)	C(14')-C(15')-C(16')-C(17')	-1.4(2)
C(8')-N(1')-C(1')-N(2')	176.29(12)	C(15')-C(16')-C(17')-C(18')	0.2(2)
C(7')-N(1')-C(1')-C(14')	178.75(12)	C(15')-C(16')-C(17')-C(20')	179.94(13)
C(8')-N(1')-C(1')-C(14')	-5.5(2)	C(16')-C(17')-C(18')-C(19')	1.5(2)
C(1')-N(2')-C(2')-C(3')	178.52(13)	C(20')-C(17')-C(18')-C(19')	-178.29(13)
C(1')-N(2')-C(2')-C(7')	-0.69(14)	C(17')-C(18')-C(19')-C(14')	-1.9(2)
N(2')-C(2')-C(3')-C(4')	179.81(13)	C(15')-C(14')-C(19')-C(18')	0.6(2)
C(7')-C(2')-C(3')-C(4')	-1.05(19)	C(1')-C(14')-C(19')-C(18')	177.43(13)
C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	-0.8(2)	C(16')-C(17')-C(20')-C(21')	-38.77(19)
C(3')-C(4')-C(5')-C(6')	1.1(2)	C(18')-C(17')-C(20')-C(21')	140.98(14)

C(16')-C(17')-C(20')-C(25')	142.07(14)	C(22')-C(23')-C(24')-C(25')	-0.4(2)
C(18')-C(17')-C(20')-C(25')	-38.19(19)	C(26')-C(23')-C(24')-C(25')	179.27(13)
C(25')-C(20')-C(21')-C(22')	0.3(2)	C(23')-C(24')-C(25')-C(20')	-0.4(2)
C(17')-C(20')-C(21')-C(22')	-178.87(12)	C(21')-C(20')-C(25')-C(24')	0.4(2)
C(20')-C(21')-C(22')-C(23')	-1.1(2)	C(17')-C(20')-C(25')-C(24')	179.59(12)
C(21')-C(22')-C(23')-C(24')	1.1(2)	C(22')-C(23')-C(26')-O(1')	179.56(14)
C(21')-C(22')-C(23')-C(26')	-178.57(12)	C(24')-C(23')-C(26')-O(1')	-0.1(2)

**Tabelle 22:** Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(3)-H(3)...O(1)#1	0.95	2.44	3.2614(17)	144.2
C(4)-H(4)...O(1)#2	0.95	2.65	3.5781(16)	165.1
C(11)-H(11)...O(1)#3	0.95	2.44	3.1770(19)	134.3
C(11')-H(11')...O(1')#4	0.95	2.49	3.236(2)	135.1

Symmetrietransformationen für äquivalente Atome:

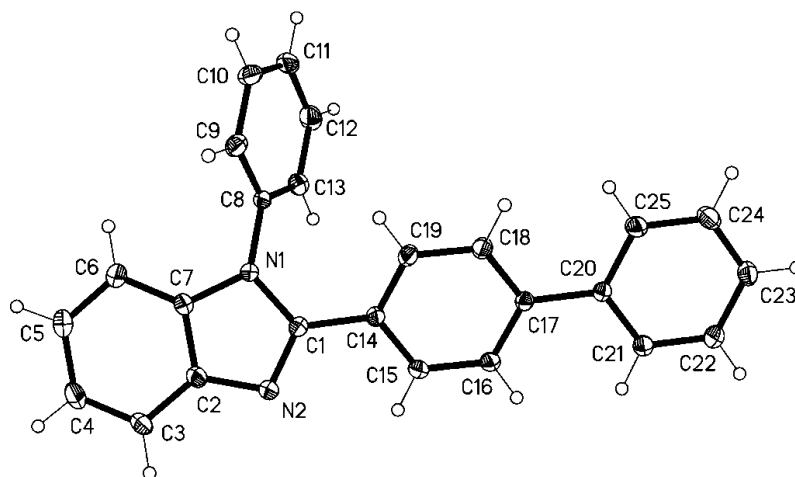
#1 -x,-y+1,-z+1

#2 x,y,z-1

#3 -x,-y+2,-z+1

#4 -x+1,-y,-z

#### 8.4 2-(Biphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol (15)



Empirische Formel	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2$	
Formelgewicht	346.41	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zelldimensionen	$a = 5.6088(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.8494(6)$ Å	$\beta = 92.378(8)^\circ$
	$c = 20.403(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$897.48(14)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	$1.282 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.075 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	364	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.00 bis $31.00^\circ$	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -29 \leq l \leq 29$	
Anzahl gemessener Reflexionen	46172	
Unabhängige Reflexionen	3039 [ $R(\text{int}) = 0.0309$ ]	
Vollständigkeit zu $\theta = 31.00^\circ$	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Keine	
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an $F^2$	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3039 / 1 / 244	
Goodness-of-fit an $F^2$	0.996	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0317, wR2 = 0.0829$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0357, wR2 = 0.0839$	
Größtes Maximum und Minimum	$0.313$ und $-0.191 \text{ e.Å}^{-3}$	

**Tabelle 23:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4824(2)	2379.4(16)	7838.4(6)	15.3(2)
C(2)	2959(2)	1883.5(17)	8721.7(6)	17.7(2)
C(3)	1394(3)	1306.9(19)	9190.9(7)	22.2(3)
C(4)	1399(3)	2157(2)	9786.1(7)	23.3(3)
C(5)	2935(2)	3528.3(19)	9922.6(6)	21.5(3)
C(6)	4491(2)	4129.6(18)	9461.8(6)	19.0(3)
C(7)	4453(2)	3276.9(16)	8861.9(6)	15.3(2)
C(8)	6882(2)	5137.2(16)	8164.7(6)	13.8(2)
C(9)	9046(2)	5487.2(18)	8494.9(6)	18.7(3)
C(10)	10196(2)	7019(2)	8363.8(7)	24.6(3)
C(11)	9218(3)	8162.1(19)	7914.1(7)	27.2(3)
C(12)	7044(3)	7803.8(18)	7592.1(7)	24.6(3)
C(13)	5859(2)	6293.1(18)	7719.3(6)	18.0(2)
C(14)	5589(2)	2266.6(16)	7159.5(6)	14.3(2)
C(15)	4072(2)	1467.2(17)	6694.5(6)	17.5(2)
C(16)	4655(2)	1368.1(18)	6044.1(6)	17.7(2)
C(17)	6787(2)	2064.5(16)	5824.9(6)	13.2(2)
C(18)	8338(2)	2802.4(18)	6299.0(6)	17.4(2)
C(19)	7772(2)	2896.3(18)	6954.1(6)	17.6(2)
C(20)	7374(2)	2025.1(16)	5118.0(6)	13.0(2)
C(21)	5950(2)	1138.3(19)	4656.2(6)	19.9(3)
C(22)	6495(2)	1105(2)	3998.4(6)	22.7(3)
C(23)	8485(2)	1960.1(19)	3782.5(6)	20.3(3)
C(24)	9921(2)	2849.3(19)	4232.6(7)	21.8(3)
C(25)	9368(2)	2887.0(19)	4890.8(6)	19.6(3)
N(1)	5656.2(18)	3580.2(14)	8290.2(5)	14.5(2)
N(2)	3239(2)	1334.7(15)	8081.2(5)	19.2(2)

**Tabelle 24:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ].

C(1)-N(2)	1.3210(16)	C(2)-C(3)	1.4006(18)
C(1)-N(1)	1.3858(16)	C(3)-C(4)	1.385(2)
C(1)-C(14)	1.4696(16)	C(4)-C(5)	1.400(2)
C(2)-N(2)	1.3911(16)	C(5)-C(6)	1.3916(18)
C(2)-C(7)	1.4002(18)	C(6)-C(7)	1.3943(17)

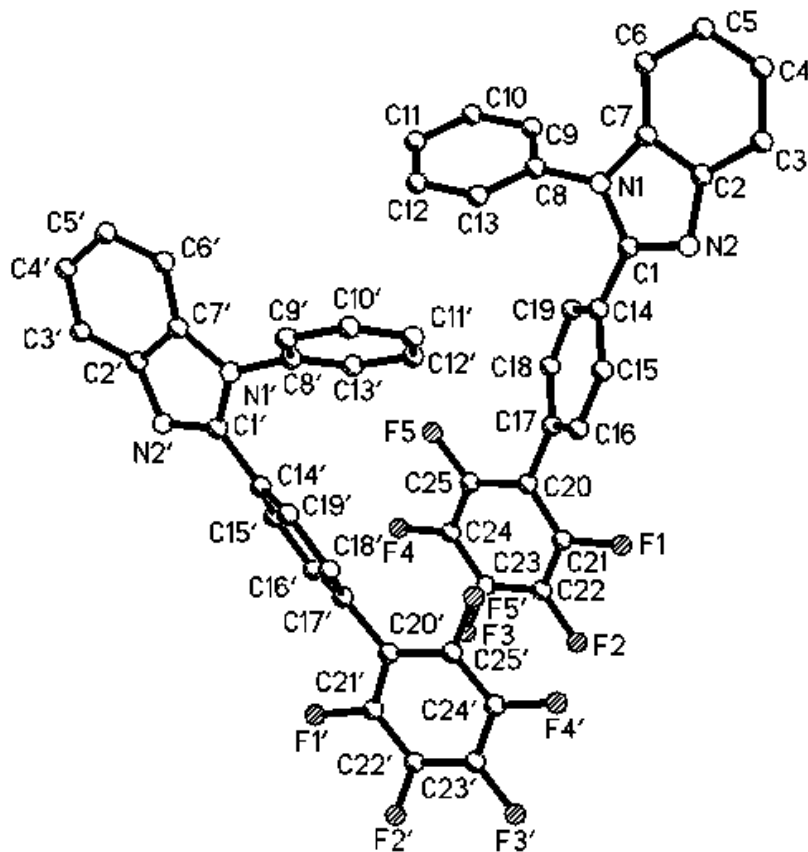


C(7)-N(1)	1.3921(15)	N(1)-C(7)-C(2)	105.62(11)
C(8)-C(9)	1.3908(17)	C(6)-C(7)-C(2)	122.78(12)
C(8)-C(13)	1.3912(17)	C(9)-C(8)-C(13)	121.05(12)
C(8)-N(1)	1.4306(15)	C(9)-C(8)-N(1)	119.88(11)
C(9)-C(10)	1.396(2)	C(13)-C(8)-N(1)	119.06(11)
C(10)-C(11)	1.381(2)	C(8)-C(9)-C(10)	118.57(13)
C(11)-C(12)	1.389(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.88(13)
C(12)-C(13)	1.3894(19)	C(10)-C(11)-C(12)	119.96(13)
C(14)-C(15)	1.3968(17)	C(11)-C(12)-C(13)	120.13(13)
C(14)-C(19)	1.4006(17)	C(12)-C(13)-C(8)	119.40(13)
C(15)-C(16)	1.3821(17)	C(15)-C(14)-C(19)	118.09(11)
C(16)-C(17)	1.4045(16)	C(15)-C(14)-C(1)	118.28(11)
C(17)-C(18)	1.3994(17)	C(19)-C(14)-C(1)	123.62(11)
C(17)-C(20)	1.4931(16)	C(16)-C(15)-C(14)	121.03(12)
C(18)-C(19)	1.3883(16)	C(15)-C(16)-C(17)	121.50(11)
C(20)-C(21)	1.3956(17)	C(18)-C(17)-C(16)	116.99(11)
C(20)-C(25)	1.4020(17)	C(18)-C(17)-C(20)	121.37(10)
C(21)-C(22)	1.3889(17)	C(16)-C(17)-C(20)	121.64(10)
C(22)-C(23)	1.3893(19)	C(19)-C(18)-C(17)	121.81(11)
C(23)-C(24)	1.3848(19)	C(18)-C(19)-C(14)	120.46(11)
C(24)-C(25)	1.3910(18)	C(21)-C(20)-C(25)	117.35(11)
		C(21)-C(20)-C(17)	121.29(11)
N(2)-C(1)-N(1)	112.71(11)	C(25)-C(20)-C(17)	121.36(10)
N(2)-C(1)-C(14)	122.91(11)	C(22)-C(21)-C(20)	121.26(12)
N(1)-C(1)-C(14)	124.37(11)	C(21)-C(22)-C(23)	120.60(12)
N(2)-C(2)-C(7)	110.12(11)	C(24)-C(23)-C(22)	119.07(12)
N(2)-C(2)-C(3)	129.82(13)	C(23)-C(24)-C(25)	120.27(12)
C(7)-C(2)-C(3)	119.97(12)	C(24)-C(25)-C(20)	121.44(12)
C(4)-C(3)-C(2)	117.72(13)	C(1)-N(1)-C(7)	106.23(10)
C(3)-C(4)-C(5)	121.57(13)	C(1)-N(1)-C(8)	127.81(10)
C(6)-C(5)-C(4)	121.64(13)	C(7)-N(1)-C(8)	123.32(10)
C(5)-C(6)-C(7)	116.31(13)	C(1)-N(2)-C(2)	105.31(11)
N(1)-C(7)-C(6)	131.54(12)		

**Tabelle 25:** Torsionswinkel [°].

N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.34(13)	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	3.34(19)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(2)	C(1)-C(14)-C(19)-C(18)	-177.56(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.0(2)	C(18)-C(17)-C(20)-C(21)	173.35(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.5(2)	C(16)-C(17)-C(20)-C(21)	-6.80(18)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.8(2)	C(18)-C(17)-C(20)-C(25)	-7.11(18)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	176.39(13)	C(16)-C(17)-C(20)-C(25)	172.73(13)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.40(19)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.3(2)
N(2)-C(2)-C(7)-N(1)	0.26(14)	C(17)-C(20)-C(21)-C(22)	179.86(13)
C(3)-C(2)-C(7)-N(1)	-176.62(12)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.0(2)
N(2)-C(2)-C(7)-C(6)	177.76(12)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.1(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	0.9(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(2)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.89(18)	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	0.5(2)
N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.79(11)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-0.6(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.28(19)	C(17)-C(20)-C(25)-C(24)	179.88(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(2)	N(2)-C(1)-N(1)-C(7)	-1.11(14)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.3(2)	C(14)-C(1)-N(1)-C(7)	178.53(11)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.8(2)	N(2)-C(1)-N(1)-C(8)	-162.95(11)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	1.44(18)	C(14)-C(1)-N(1)-C(8)	16.69(19)
N(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-179.65(11)	C(6)-C(7)-N(1)-C(1)	-176.73(13)
N(2)-C(1)-C(14)-C(15)	22.66(18)	C(2)-C(7)-N(1)-C(1)	0.47(13)
N(1)-C(1)-C(14)-C(15)	-156.94(12)	C(6)-C(7)-N(1)-C(8)	-13.9(2)
N(2)-C(1)-C(14)-C(19)	-156.44(13)	C(2)-C(7)-N(1)-C(8)	163.33(11)
N(1)-C(1)-C(14)-C(19)	23.95(19)	C(9)-C(8)-N(1)-C(1)	-127.21(13)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-2.90(19)	C(13)-C(8)-N(1)-C(1)	53.87(17)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	177.94(13)	C(9)-C(8)-N(1)-C(7)	73.78(15)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.0(2)	C(13)-C(8)-N(1)-C(7)	-105.14(14)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.50(19)	N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	1.25(15)
C(15)-C(16)-C(17)-C(20)	-177.35(12)	C(14)-C(1)-N(2)-C(2)	-178.40(11)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-2.05(19)	C(7)-C(2)-N(2)-C(1)	-0.91(15)
C(20)-C(17)-C(18)-C(19)	177.81(12)	C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	175.56(14)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-0.9(2)		

### 8.5 2-(2',3',4',5',6'-Pentafluorbiphenyl-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benz[*d*]imidazol Dimer (16)



Empirische Formel	$C_{25}H_{13}F_5N_2$	
Formelgewicht	436.37	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 12.3591(6)$ Å	$\alpha = 92.336(4)^\circ$
	$b = 13.2804(4)$ Å	$\beta = 109.020(5)^\circ$
	$c = 14.0247(6)$ Å	$\gamma = 112.483(4)^\circ$
Volumen	$1974.47(14)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.468 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.120 \text{ mm}^{-1}$	

F(000)	888
Crystalgröße	$0.32 \times 0.26 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.74 bis 28.70°
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$
Anzahl gemessener Reflexionen	52416
Unabhängige Reflexionen	10155 [R(int) = 0.0367]
Vollständigkeit zu $\theta = 28.70^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Keine
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	10155 / 0 / 577
Goodness-of-fit an $F^2$	1.040
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.1047
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1096
Größtes Maximum und Minimum	0.361 und $-0.242 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 26:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	2324.2(8)	5196.8(6)	1279.7(6)	32.7(2)
F(2)	2818.7(9)	6353.7(7)	3091.4(7)	39.9(2)
F(3)	3846.3(9)	8613.1(7)	3437.1(6)	38.2(2)
F(4)	4352.9(8)	9690.6(6)	1928.7(6)	31.3(2)
F(5)	3987.3(7)	8558.7(6)	144.9(6)	27.2(2)
N(1)	1852.2(10)	4822.5(8)	-4232.9(8)	18.7(2)
N(2)	1358.4(10)	3289.3(8)	-3536.8(8)	19.8(2)
C(1)	1826.8(12)	4377.4(10)	-3358.4(9)	18.2(2)
C(2)	1053.1(12)	2980.7(10)	-4581.5(10)	19.8(3)
C(3)	510.4(12)	1924.6(11)	-5184.0(11)	25.2(3)
C(4)	306.6(13)	1851.3(12)	-6214.2(11)	29.7(3)
C(5)	623.7(14)	2802.0(12)	-6652.2(11)	29.8(3)
C(6)	1160.2(13)	3856.6(12)	-6071.2(10)	25.4(3)
C(7)	1358.0(12)	3924.5(10)	-5029.7(10)	20.0(3)
C(8)	2401.8(12)	5970.5(10)	-4298.6(10)	19.1(3)
C(9)	1662.9(13)	6425.0(11)	-4937.8(10)	24.6(3)
C(10)	2198.1(14)	7535.3(12)	-4986.2(11)	29.4(3)

---

C(11)	3451.6(14)	8190.4(11)	-4399.9(11)	28.4(3)
C(12)	4177.4(14)	7731.6(11)	-3760.1(11)	28.2(3)
C(13)	3654.0(13)	6613.7(11)	-3721.8(10)	24.0(3)
C(14)	2212.9(12)	5043.4(10)	-2345.5(10)	17.7(2)
C(15)	2841.6(12)	4740.8(10)	-1460.1(10)	19.3(3)
C(16)	3147.1(12)	5312.1(10)	-496.3(10)	21.0(3)
C(17)	2816.7(12)	6194.9(10)	-390.1(10)	19.2(3)
C(18)	2159.0(12)	6480.7(10)	-1274.8(10)	21.3(3)
C(19)	1874.3(12)	5920.4(10)	-2238.0(10)	20.4(3)
C(20)	3127.5(12)	6824.1(10)	633.5(10)	20.2(3)
C(21)	2863.0(13)	6311.0(11)	1422.7(10)	23.1(3)
C(22)	3098.3(13)	6891.9(12)	2361.4(11)	27.0(3)
C(23)	3605.1(13)	8033.5(12)	2532.3(10)	26.0(3)
C(24)	3879.7(12)	8576.2(11)	1770.0(11)	23.5(3)
C(25)	3658.8(12)	7981.0(11)	848.4(10)	21.2(3)
F(1')	7838.4(8)	9892.9(6)	4851.2(6)	30.2(2)
F(2')	7137.4(9)	8670.3(7)	6188.3(7)	39.4(2)
F(3')	5806.2(10)	6434.8(7)	5612.3(8)	45.2(3)
F(4')	5107.7(9)	5447.8(7)	3634.1(8)	42.5(2)
F(5')	5760.4(7)	6656.0(6)	2278.2(6)	28.8(2)
N(1')	8229.6(9)	10152.1(8)	-422.6(8)	16.8(2)
N(2')	8965.0(10)	11780.4(8)	635.5(8)	19.8(2)
C(1')	8398.1(11)	10695.0(10)	511.6(9)	16.5(2)
C(2')	9183.5(11)	11977.5(11)	-261.9(10)	20.6(3)
C(3')	9746.1(13)	12985.9(12)	-551.6(12)	28.3(3)
C(4')	9829.0(13)	12946.4(13)	-1504.1(12)	33.5(4)
C(5')	9366.7(13)	11939.7(13)	-2170.3(12)	31.8(3)
C(6')	8802.9(13)	10931.0(12)	-1903.8(11)	25.6(3)
C(7')	8730.9(11)	10973.8(10)	-937.0(10)	18.9(3)
C(8')	7552.4(12)	8985.3(10)	-830.2(9)	18.2(2)
C(9')	8139.8(13)	8422.2(11)	-1172.2(10)	24.3(3)
C(10')	7503.0(15)	7286.2(12)	-1519.1(11)	30.9(3)
C(11')	6308.5(15)	6722.1(11)	-1515.8(11)	30.9(3)
C(12')	5726.2(13)	7289.3(11)	-1179.7(11)	27.5(3)
C(13')	6344.1(12)	8431.3(10)	-844.2(10)	21.6(3)
C(14')	8014.8(11)	10099.7(10)	1291.0(9)	16.4(2)
C(15')	7442.9(12)	10478.5(10)	1838.0(9)	18.5(3)
C(16')	7079.8(12)	9922.5(10)	2574.3(10)	19.1(3)
C(17')	7278.3(11)	8973.8(10)	2769.5(9)	17.7(2)

C(18')	7895.2(12)	8617.2(10)	2246.6(10)	19.2(3)
C(19')	8254.9(12)	9172.4(10)	1514.6(9)	18.6(3)
C(20')	6838.2(12)	8326.0(10)	3512.4(10)	19.1(3)
C(21')	7129.9(12)	8796.4(10)	4514.9(10)	22.2(3)
C(22')	6779.3(14)	8178.5(12)	5216.3(10)	26.5(3)
C(23')	6116.6(14)	7045.5(12)	4931.1(12)	29.6(3)
C(24')	5773.6(13)	6544.7(11)	3932.3(12)	27.1(3)
C(25')	6130.5(12)	7181.5(10)	3244.0(10)	21.7(3)

**Tabelle 27:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

F(1)-C(21)	1.3448(15)	C(17)-C(18)	1.4006(17)
F(2)-C(22)	1.3341(16)	C(17)-C(20)	1.4845(17)
F(3)-C(23)	1.3378(15)	C(18)-C(19)	1.3822(18)
F(4)-C(24)	1.3446(15)	C(20)-C(21)	1.3867(18)
F(5)-C(25)	1.3460(15)	C(20)-C(25)	1.3944(18)
N(1)-C(1)	1.3872(15)	C(21)-C(22)	1.3817(19)
N(1)-C(7)	1.3905(16)	C(22)-C(23)	1.376(2)
N(1)-C(8)	1.4334(16)	C(23)-C(24)	1.375(2)
N(2)-C(1)	1.3124(16)	C(24)-C(25)	1.3754(18)
N(2)-C(2)	1.3890(16)	F(1')-C(21')	1.3451(15)
C(1)-C(14)	1.4700(17)	F(2')-C(22')	1.3393(16)
C(2)-C(3)	1.3949(18)	F(3')-C(23')	1.3348(15)
C(2)-C(7)	1.4020(18)	F(4')-C(24')	1.3354(15)
C(3)-C(4)	1.376(2)	F(5')-C(25')	1.3438(15)
C(4)-C(5)	1.402(2)	N(1')-C(1')	1.3822(15)
C(5)-C(6)	1.3819(19)	N(1')-C(7')	1.3905(15)
C(6)-C(7)	1.3932(18)	N(1')-C(8')	1.4326(16)
C(8)-C(13)	1.3769(18)	N(2')-C(1')	1.3140(15)
C(8)-C(9)	1.3907(17)	N(2')-C(2')	1.3856(16)
C(9)-C(10)	1.3811(19)	C(1')-C(14')	1.4717(17)
C(10)-C(11)	1.383(2)	C(2')-C(3')	1.3994(18)
C(11)-C(12)	1.385(2)	C(2')-C(7')	1.4028(18)
C(12)-C(13)	1.3857(19)	C(3')-C(4')	1.373(2)
C(14)-C(19)	1.3979(17)	C(4')-C(5')	1.397(2)
C(14)-C(15)	1.3992(17)	C(5')-C(6')	1.3844(19)
C(15)-C(16)	1.3821(18)	C(6')-C(7')	1.3877(18)
C(16)-C(17)	1.3982(17)	C(8')-C(13')	1.3825(18)

C(8')-C(9')	1.3890(17)	C(10)-C(9)-C(8)	119.22(13)
C(9')-C(10')	1.384(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.45(12)
C(10')-C(11')	1.378(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.89(12)
C(11')-C(12')	1.383(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.02(13)
C(12')-C(13')	1.3879(18)	C(8)-C(13)-C(12)	119.70(12)
C(14')-C(15')	1.3911(17)	C(19)-C(14)-C(15)	118.78(11)
C(14')-C(19')	1.3976(16)	C(19)-C(14)-C(1)	121.41(11)
C(15')-C(16')	1.3870(17)	C(15)-C(14)-C(1)	119.59(11)
C(16')-C(17')	1.3939(17)	C(16)-C(15)-C(14)	120.73(11)
C(17')-C(18')	1.3984(17)	C(15)-C(16)-C(17)	120.41(11)
C(17')-C(20')	1.4854(17)	C(16)-C(17)-C(18)	118.93(11)
C(18')-C(19')	1.3797(17)	C(16)-C(17)-C(20)	121.79(11)
C(20')-C(21')	1.3866(18)	C(18)-C(17)-C(20)	119.27(11)
C(20')-C(25')	1.3924(18)	C(19)-C(18)-C(17)	120.50(11)
C(21')-C(22')	1.3786(18)	C(18)-C(19)-C(14)	120.61(11)
C(22')-C(23')	1.375(2)	C(21)-C(20)-C(25)	115.43(12)
C(23')-C(24')	1.380(2)	C(21)-C(20)-C(17)	122.80(11)
C(24')-C(25')	1.3786(19)	C(25)-C(20)-C(17)	121.72(11)
		F(1)-C(21)-C(22)	117.15(12)
C(1)-N(1)-C(7)	106.06(10)	F(1)-C(21)-C(20)	119.75(12)
C(1)-N(1)-C(8)	127.65(11)	C(22)-C(21)-C(20)	123.08(12)
C(7)-N(1)-C(8)	125.95(10)	F(2)-C(22)-C(23)	120.12(12)
C(1)-N(2)-C(2)	105.27(10)	F(2)-C(22)-C(21)	120.47(13)
N(2)-C(1)-N(1)	113.03(11)	C(23)-C(22)-C(21)	119.40(13)
N(2)-C(1)-C(14)	123.00(11)	F(3)-C(23)-C(24)	120.12(13)
N(1)-C(1)-C(14)	123.88(11)	F(3)-C(23)-C(22)	120.42(13)
N(2)-C(2)-C(3)	129.65(12)	C(24)-C(23)-C(22)	119.45(12)
N(2)-C(2)-C(7)	110.19(11)	F(4)-C(24)-C(23)	119.53(12)
C(3)-C(2)-C(7)	120.15(12)	F(4)-C(24)-C(25)	120.36(12)
C(4)-C(3)-C(2)	117.80(13)	C(23)-C(24)-C(25)	120.11(12)
C(3)-C(4)-C(5)	121.50(13)	F(5)-C(25)-C(24)	117.42(12)
C(6)-C(5)-C(4)	121.73(13)	F(5)-C(25)-C(20)	120.07(11)
C(5)-C(6)-C(7)	116.47(13)	C(24)-C(25)-C(20)	122.50(12)
N(1)-C(7)-C(6)	132.22(12)	C(1')-N(1')-C(7')	106.32(10)
N(1)-C(7)-C(2)	105.44(11)	C(1')-N(1')-C(8')	126.96(10)
C(6)-C(7)-C(2)	122.33(12)	C(7')-N(1')-C(8')	126.40(10)
C(13)-C(8)-C(9)	120.70(12)	C(1')-N(2')-C(2')	105.06(10)
C(13)-C(8)-N(1)	119.61(11)	N(2')-C(1')-N(1')	113.07(10)
C(9)-C(8)-N(1)	119.69(11)	N(2')-C(1')-C(14')	124.31(11)

N(1')-C(1')-C(14')	122.58(10)	C(16')-C(17')-C(18')	119.27(11)
N(2')-C(2')-C(3')	129.59(13)	C(16')-C(17')-C(20')	121.52(11)
N(2')-C(2')-C(7')	110.51(11)	C(18')-C(17')-C(20')	119.20(11)
C(3')-C(2')-C(7')	119.89(13)	C(19')-C(18')-C(17')	120.24(11)
C(4')-C(3')-C(2')	117.72(14)	C(18')-C(19')-C(14')	120.52(11)
C(3')-C(4')-C(5')	121.70(13)	C(21')-C(20')-C(25')	115.59(11)
C(6')-C(5')-C(4')	121.74(13)	C(21')-C(20')-C(17')	123.26(11)
C(5')-C(6')-C(7')	116.40(14)	C(25')-C(20')-C(17')	121.12(11)
C(6')-C(7')-N(1')	132.39(12)	F(1')-C(21')-C(22')	117.32(12)
C(6')-C(7')-C(2')	122.55(12)	F(1')-C(21')-C(20')	119.78(11)
N(1')-C(7')-C(2')	105.04(11)	C(22')-C(21')-C(20')	122.81(12)
C(13')-C(8')-C(9')	121.07(12)	F(2')-C(22')-C(23')	119.82(12)
C(13')-C(8')-N(1')	119.62(11)	F(2')-C(22')-C(21')	120.26(12)
C(9')-C(8')-N(1')	119.27(11)	C(23')-C(22')-C(21')	119.83(13)
C(10')-C(9')-C(8')	119.00(13)	F(3')-C(23')-C(22')	120.38(13)
C(11')-C(10')-C(9')	120.40(13)	F(3')-C(23')-C(24')	120.27(13)
C(10')-C(11')-C(12')	120.28(13)	C(22')-C(23')-C(24')	119.35(12)
C(11')-C(12')-C(13')	120.05(13)	F(4')-C(24')-C(25')	120.02(13)
C(8')-C(13')-C(12')	119.17(12)	F(4')-C(24')-C(23')	120.30(12)
C(15')-C(14')-C(19')	119.21(11)	C(25')-C(24')-C(23')	119.68(12)
C(15')-C(14')-C(1')	120.07(10)	F(5')-C(25')-C(24')	117.35(11)
C(19')-C(14')-C(1')	120.70(11)	F(5')-C(25')-C(20')	119.97(11)
C(16')-C(15')-C(14')	120.40(11)	C(24')-C(25')-C(20')	122.68(12)
C(15')-C(16')-C(17')	120.28(11)		

**Tabelle 28:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors weist die Form auf:  $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
F(1)	46.5(5)	23.0(4)	27.4(4)	6.2(3)	18.2(4)	9.4(4)
F(2)	54.4(6)	44.1(5)	24.0(5)	9.6(4)	22.2(4)	16.7(5)
F(3)	44.4(5)	43.7(5)	23.1(4)	-7.2(4)	9.3(4)	18.9(4)
F(4)	29.3(4)	21.4(4)	34.6(5)	-3.8(3)	2.9(4)	10.3(3)
F(5)	30.5(4)	22.8(4)	26.0(4)	7.2(3)	9.8(4)	9.1(3)
N(1)	21.6(5)	18.8(5)	14.6(5)	3.9(4)	6.3(4)	7.7(4)
N(2)	21.4(6)	18.2(5)	19.0(5)	3.2(4)	7.1(4)	7.8(4)
C(1)	18.5(6)	19.8(6)	17.5(6)	5.5(5)	6.9(5)	8.8(5)



C(2)	17.3(6)	21.2(6)	19.8(6)	3.0(5)	5.6(5)	8.0(5)
C(3)	20.6(7)	22.2(7)	27.0(7)	-0.6(6)	5.6(6)	6.3(5)
C(4)	22.3(7)	29.5(8)	27.2(8)	-7.4(6)	1.6(6)	8.0(6)
C(5)	28.9(8)	38.2(8)	16.8(7)	-2.3(6)	3.9(6)	12.9(7)
C(6)	26.6(7)	29.3(7)	18.7(7)	4.6(6)	7.4(6)	10.8(6)
C(7)	17.4(6)	21.5(6)	18.6(6)	1.7(5)	4.5(5)	7.6(5)
C(8)	24.5(7)	18.3(6)	16.7(6)	4.3(5)	10.2(5)	8.8(5)
C(9)	25.3(7)	29.3(7)	21.8(7)	8.5(6)	8.9(6)	13.5(6)
C(10)	40.7(9)	31.3(8)	27.9(7)	15.4(6)	16.9(7)	22.6(7)
C(11)	41.7(9)	18.7(7)	31.2(8)	8.1(6)	21.9(7)	11.8(6)
C(12)	26.6(7)	23.5(7)	29.7(8)	2.4(6)	11.6(6)	4.8(6)
C(13)	24.8(7)	24.5(7)	21.7(7)	5.6(5)	7.3(6)	10.0(6)
C(14)	19.3(6)	15.6(6)	18.2(6)	3.5(5)	8.7(5)	5.6(5)
C(15)	22.4(6)	17.1(6)	21.2(6)	5.2(5)	9.3(5)	9.7(5)
C(16)	23.2(6)	22.7(7)	18.5(6)	7.0(5)	7.6(5)	10.9(5)
C(17)	20.1(6)	19.4(6)	17.6(6)	3.4(5)	8.1(5)	6.8(5)
C(18)	26.3(7)	18.9(6)	22.1(7)	4.3(5)	10.5(6)	11.5(5)
C(19)	23.9(7)	20.2(6)	18.3(6)	7.2(5)	7.3(5)	10.5(5)
C(20)	19.6(6)	22.1(7)	18.7(6)	2.4(5)	5.4(5)	10.3(5)
C(21)	25.5(7)	21.8(7)	21.3(7)	3.2(5)	8.3(6)	9.5(6)
C(22)	29.6(7)	34.4(8)	20.6(7)	7.6(6)	11.9(6)	14.7(6)
C(23)	24.3(7)	34.0(8)	17.7(6)	-4.1(6)	4.0(5)	14.2(6)
C(24)	18.1(6)	20.8(7)	26.4(7)	-2.1(5)	1.6(5)	9.2(5)
C(25)	19.5(6)	23.1(7)	21.0(6)	5.4(5)	5.9(5)	10.2(5)
F(1')	38.2(5)	19.4(4)	25.5(4)	-0.1(3)	14.1(4)	2.8(4)
F(2')	53.1(6)	41.4(5)	23.8(5)	5.4(4)	22.2(4)	13.3(4)
F(3')	68.7(7)	37.0(5)	50.9(6)	26.4(5)	44.9(5)	22.8(5)
F(4')	54.3(6)	17.9(4)	59.2(6)	8.2(4)	36.4(5)	6.0(4)
F(5')	29.2(4)	24.2(4)	28.8(4)	-1.9(3)	11.9(4)	6.7(3)
N(1')	17.1(5)	18.0(5)	16.0(5)	4.0(4)	6.9(4)	7.2(4)
N(2')	19.2(5)	19.2(5)	19.1(5)	5.3(4)	5.3(4)	7.4(4)
C(1')	14.9(6)	18.8(6)	16.2(6)	3.2(5)	4.4(5)	8.6(5)
C(2')	15.1(6)	23.7(7)	21.4(6)	7.8(5)	4.6(5)	7.9(5)
C(3')	19.6(7)	24.8(7)	34.3(8)	12.3(6)	6.1(6)	5.4(6)
C(4')	21.9(7)	38.3(9)	41.1(9)	24.9(7)	13.6(7)	10.1(6)
C(5')	26.9(7)	51.4(10)	28.0(8)	23.0(7)	16.3(6)	21.0(7)
C(6')	23.6(7)	36.1(8)	22.3(7)	10.6(6)	10.6(6)	15.6(6)
C(7')	14.6(6)	23.1(6)	21.1(6)	8.3(5)	7.3(5)	8.9(5)
C(8')	20.5(6)	19.2(6)	12.9(6)	2.7(5)	3.1(5)	9.1(5)

C(9')	26.0(7)	28.7(7)	21.9(7)	4.6(6)	9.4(6)	14.9(6)
C(10')	42.0(9)	29.9(8)	25.5(7)	1.5(6)	10.0(7)	22.4(7)
C(11')	39.4(9)	18.5(7)	23.9(7)	0.1(6)	0.8(6)	10.6(6)
C(12')	24.6(7)	23.6(7)	23.1(7)	2.8(6)	3.4(6)	3.1(6)
C(13')	21.2(6)	22.0(7)	19.3(6)	3.0(5)	5.5(5)	8.5(5)
C(14')	15.6(6)	16.7(6)	13.8(6)	2.7(5)	3.5(5)	5.1(5)
C(15')	21.3(6)	16.7(6)	18.2(6)	3.3(5)	5.9(5)	9.8(5)
C(16')	20.0(6)	20.0(6)	17.9(6)	1.6(5)	7.6(5)	8.7(5)
C(17')	17.1(6)	17.8(6)	15.4(6)	2.9(5)	5.2(5)	5.0(5)
C(18')	21.8(6)	17.9(6)	19.8(6)	5.3(5)	7.3(5)	10.5(5)
C(19')	19.8(6)	20.4(6)	17.6(6)	3.1(5)	7.7(5)	10.0(5)
C(20')	18.2(6)	19.9(6)	21.6(6)	6.0(5)	9.2(5)	8.7(5)
C(21')	22.4(7)	18.9(6)	24.5(7)	3.9(5)	10.5(6)	6.4(5)
C(22')	32.7(8)	30.0(8)	20.4(7)	5.2(6)	15.3(6)	12.1(6)
C(23')	36.9(8)	29.6(8)	35.4(8)	18.1(6)	25.9(7)	15.6(6)
C(24')	29.2(7)	16.5(6)	39.8(8)	8.0(6)	20.8(7)	6.9(6)
C(25')	21.8(6)	21.1(7)	24.3(7)	2.9(5)	11.2(5)	9.2(5)

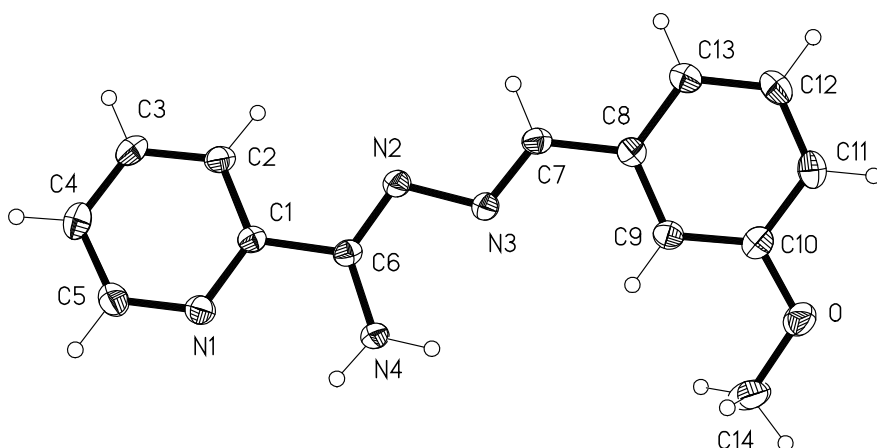
**Tabelle 29:** Torsionswinkel [°].

C(2)-N(2)-C(1)-N(1)	0.10(14)	C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	1.05(19)
C(2)-N(2)-C(1)-C(14)	176.76(11)	N(2)-C(2)-C(7)-N(1)	-0.36(13)
C(7)-N(1)-C(1)-N(2)	-0.33(14)	C(3)-C(2)-C(7)-N(1)	179.01(11)
C(8)-N(1)-C(1)-N(2)	-173.86(11)	N(2)-C(2)-C(7)-C(6)	179.44(12)
C(7)-N(1)-C(1)-C(14)	-176.95(11)	C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.20(19)
C(8)-N(1)-C(1)-C(14)	9.52(19)	C(1)-N(1)-C(8)-C(13)	55.65(17)
C(1)-N(2)-C(2)-C(3)	-179.12(13)	C(7)-N(1)-C(8)-C(13)	-116.66(14)
C(1)-N(2)-C(2)-C(7)	0.17(14)	C(1)-N(1)-C(8)-C(9)	-123.84(14)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.96(12)	C(7)-N(1)-C(8)-C(9)	63.85(17)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.81(19)	C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.26(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.4(2)	N(1)-C(8)-C(9)-C(10)	179.23(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(2)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.6(2)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.1(2)
C(1)-N(1)-C(7)-C(6)	-179.37(13)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.2(2)
C(8)-N(1)-C(7)-C(6)	-5.7(2)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	1.5(2)
C(1)-N(1)-C(7)-C(2)	0.40(13)	N(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-178.02(12)
C(8)-N(1)-C(7)-C(2)	174.07(11)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.9(2)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-179.21(13)	N(2)-C(1)-C(14)-C(19)	-134.24(13)

N(1)-C(1)-C(14)-C(19)	42.05(18)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-1.48(18)
N(2)-C(1)-C(14)-C(15)	40.33(18)	C(17)-C(20)-C(25)-C(24)	175.81(12)
N(1)-C(1)-C(14)-C(15)	-143.38(12)	C(2')-N(2')-C(1')-N(1')	0.28(13)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.35(18)	C(2')-N(2')-C(1')-C(14')	178.20(11)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-176.06(12)	C(7')-N(1')-C(1')-N(2')	-0.39(13)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.86(19)	C(8')-N(1')-C(1')-N(2')	-174.17(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.77(19)	C(7')-N(1')-C(1')-C(14')	-178.35(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(20)	179.85(12)	C(8')-N(1')-C(1')-C(14')	7.87(18)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.90(19)	C(1')-N(2')-C(2')-C(3')	179.11(12)
C(20)-C(17)-C(18)-C(19)	178.99(12)	C(1')-N(2')-C(2')-C(7')	-0.06(13)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	1.42(19)	N(2')-C(2')-C(3')-C(4')	-178.97(12)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0.21(19)	C(7')-C(2')-C(3')-C(4')	0.14(18)
C(1)-C(14)-C(19)-C(18)	174.82(12)	C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	0.3(2)
C(16)-C(17)-C(20)-C(21)	-49.54(18)	C(3')-C(4')-C(5')-C(6')	-0.1(2)
C(18)-C(17)-C(20)-C(21)	129.55(13)	C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	-0.49(19)
C(16)-C(17)-C(20)-C(25)	133.38(13)	C(5')-C(6')-C(7')-N(1')	179.18(12)
C(18)-C(17)-C(20)-C(25)	-47.54(18)	C(5')-C(6')-C(7')-C(2')	0.89(18)
C(25)-C(20)-C(21)-F(1)	178.58(11)	C(1')-N(1')-C(7')-C(6')	-178.19(13)
C(17)-C(20)-C(21)-F(1)	1.33(19)	C(8')-N(1')-C(7')-C(6')	-4.4(2)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.24(19)	C(1')-N(1')-C(7')-C(2')	0.32(12)
C(17)-C(20)-C(21)-C(22)	-177.01(12)	C(8')-N(1')-C(7')-C(2')	174.14(11)
F(1)-C(21)-C(22)-F(2)	1.31(19)	N(2')-C(2')-C(7')-C(6')	178.53(11)
C(20)-C(21)-C(22)-F(2)	179.69(12)	C(3')-C(2')-C(7')-C(6')	-0.74(18)
F(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.59(12)	N(2')-C(2')-C(7')-N(1')	-0.16(13)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.8(2)	C(3')-C(2')-C(7')-N(1')	-179.43(11)
F(2)-C(22)-C(23)-F(3)	1.4(2)	C(1')-N(1')-C(8')-C(13')	50.18(17)
C(21)-C(22)-C(23)-F(3)	-179.67(12)	C(7')-N(1')-C(8')-C(13')	-122.40(13)
F(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.53(12)	C(1')-N(1')-C(8')-C(9')	-127.58(13)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.6(2)	C(7')-N(1')-C(8')-C(9')	59.84(16)
F(3)-C(23)-C(24)-F(4)	-2.18(19)	C(13')-C(8')-C(9')-C(10')	-0.81(19)
C(22)-C(23)-C(24)-F(4)	178.77(12)	N(1')-C(8')-C(9')-C(10')	176.92(12)
F(3)-C(23)-C(24)-C(25)	178.49(12)	C(8')-C(9')-C(10')-C(11')	-0.6(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.56(19)	C(9')-C(10')-C(11')-C(12')	1.0(2)
F(4)-C(24)-C(25)-F(5)	2.94(17)	C(10')-C(11')-C(12')-C(13')	0.0(2)
C(23)-C(24)-C(25)-F(5)	-177.74(11)	C(9')-C(8')-C(13')-C(12')	1.79(19)
F(4)-C(24)-C(25)-C(20)	-177.64(11)	N(1')-C(8')-C(13')-C(12')	-175.93(11)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	1.68(19)	C(11')-C(12')-C(13')-C(8')	-1.39(19)
C(21)-C(20)-C(25)-F(5)	177.92(11)	N(2')-C(1')-C(14')-C(15')	43.34(17)
C(17)-C(20)-C(25)-F(5)	-4.79(18)	N(1')-C(1')-C(14')-C(15')	-138.93(12)

N(2')-C(1')-C(14')-C(19')	-134.61(13)	F(1')-C(21')-C(22')-F(2')	0.26(19)
N(1')-C(1')-C(14')-C(19')	43.12(17)	C(20')-C(21')-C(22')-F(2')	176.86(12)
C(19')-C(14')-C(15')-C(16')	-1.98(18)	F(1')-C(21')-C(22')-C(23')	-176.28(12)
C(1')-C(14')-C(15')-C(16')	-179.95(11)	C(20')-C(21')-C(22')-C(23')	0.3(2)
C(14')-C(15')-C(16')-C(17')	-0.36(19)	F(2')-C(22')-C(23')-F(3')	1.3(2)
C(15')-C(16')-C(17')-C(18')	2.71(19)	C(21')-C(22')-C(23')-F(3')	177.89(12)
C(15')-C(16')-C(17')-C(20')	-176.66(12)	F(2')-C(22')-C(23')-C(24')	-178.74(13)
C(16')-C(17')-C(18')-C(19')	-2.72(19)	C(21')-C(22')-C(23')-C(24')	-2.2(2)
C(20')-C(17')-C(18')-C(19')	176.67(12)	F(3')-C(23')-C(24')-F(4')	1.3(2)
C(17')-C(18')-C(19')-C(14')	0.38(19)	C(22')-C(23')-C(24')-F(4')	-178.65(12)
C(15')-C(14')-C(19')-C(18')	1.98(19)	F(3')-C(23')-C(24')-C(25')	-178.19(12)
C(1')-C(14')-C(19')-C(18')	179.93(11)	C(22')-C(23')-C(24')-C(25')	1.9(2)
C(16')-C(17')-C(20')-C(21')	-52.83(18)	F(4')-C(24')-C(25')-F(5')	1.29(19)
C(18')-C(17')-C(20')-C(21')	127.79(14)	C(23')-C(24')-C(25')-F(5')	-179.25(12)
C(16')-C(17')-C(20')-C(25')	129.43(13)	F(4')-C(24')-C(25')-C(20')	-179.17(12)
C(18')-C(17')-C(20')-C(25')	-49.94(17)	C(23')-C(24')-C(25')-C(20')	0.3(2)
C(25')-C(20')-C(21')-F(1')	178.27(11)	C(21')-C(20')-C(25')-F(5')	177.47(11)
C(17')-C(20')-C(21')-F(1')	0.43(19)	C(17')-C(20')-C(25')-F(5')	-4.63(18)
C(25')-C(20')-C(21')-C(22')	1.76(19)	C(21')-C(20')-C(25')-C(24')	-2.06(19)
C(17')-C(20')-C(21')-C(22')	-176.09(12)	C(17')-C(20')-C(25')-C(24')	175.84(12)

### 8.6 (2*Z*,*N'**E*)-*N'*-(3-Methoxybenzyliden)picolinhydrazonamid (60b)



Empirische Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$	
Formelgewicht	254.29	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 10.8965(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.6589(5)$ Å	$\beta = 99.750(4)^\circ$
	$c = 18.1107(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1295.11(18)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.304 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.087 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	536	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.35 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.04 bis $30.53^\circ$	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -25 \leq l \leq 25$	
Anzahl gemessener Reflexionen	18376	
Unabhängige Reflexionen	3956 [ $R(\text{int}) = 0.0476$ ]	
Vollständigkeit zu $\theta = 30.00^\circ$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Keine	
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an $F^2$	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3956 / 1 / 181	
Goodness-of-fit an $F^2$	1.059	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0464, wR2 = 0.1204$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0668, wR2 = 0.1310$	
Größtes Maximum und Minimum	$0.432$ und $-0.203 \text{ e.Å}^{-3}$	

**Tabelle 30:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7388.9(10)	6894.8(16)	5991.1(6)	17.8(2)
C(2)	7099.0(11)	6931.8(17)	5211.9(6)	22.2(2)
C(3)	7600.1(12)	8440.2(18)	4827.3(7)	24.9(3)
C(4)	8356.0(12)	9864.3(19)	5230.8(7)	28.8(3)
C(5)	8583.0(12)	9734.6(19)	6004.5(7)	29.1(3)
C(6)	6888.9(10)	5297.4(16)	6434.9(6)	18.0(2)
C(7)	5325.1(10)	908.7(16)	6214.1(6)	20.1(2)
C(8)	4744.5(10)	-620.7(16)	6622.9(6)	19.7(2)
C(9)	4669.3(10)	-362.5(17)	7384.5(6)	21.3(2)
C(10)	4103.5(10)	-1829.4(18)	7751.3(6)	23.2(2)
C(11)	3625.2(11)	-3566.7(19)	7377.3(7)	27.6(3)
C(12)	3701.8(11)	-3809.2(18)	6628.0(7)	27.9(3)
C(13)	4247.2(11)	-2341.9(18)	6244.5(7)	23.9(2)
C(14)	4467.6(14)	-44(3)	8907.4(7)	41.1(4)
N(1)	8119.1(9)	8279.4(15)	6387.4(5)	23.3(2)
N(2)	6306.6(9)	3801.8(14)	6057.8(5)	20.6(2)
N(3)	5860.4(9)	2456.0(14)	6544.2(5)	21.0(2)
N(4)	7072.3(10)	5547.5(15)	7179.5(5)	23.5(2)
O	3955.0(8)	-1724.0(14)	8490.1(5)	30.5(2)

**Tabelle 31:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ].

C(1)-N(1)	1.3434(14)	C(9)-C(10)	1.3836(16)
C(1)-C(2)	1.3931(15)	C(10)-O	1.3766(14)
C(1)-C(6)	1.4909(15)	C(10)-C(11)	1.3960(17)
C(2)-C(3)	1.3860(16)	C(11)-C(12)	1.3832(17)
C(3)-C(4)	1.3812(18)	C(12)-C(13)	1.3893(16)
C(4)-C(5)	1.3838(17)	C(14)-O	1.4113(16)
C(5)-N(1)	1.3394(15)	N(2)-N(3)	1.4001(13)
C(6)-N(2)	1.3092(14)		
C(6)-N(4)	1.3398(13)	N(1)-C(1)-C(2)	122.77(10)
C(7)-N(3)	1.2811(14)	N(1)-C(1)-C(6)	116.04(9)
C(7)-C(8)	1.4644(15)	C(2)-C(1)-C(6)	121.19(10)
C(8)-C(13)	1.3968(16)	C(3)-C(2)-C(1)	118.74(11)
C(8)-C(9)	1.4061(15)		

C(4)-C(3)-C(2)	118.82(11)	O-C(10)-C(9)	124.47(11)
C(3)-C(4)-C(5)	118.76(11)	O-C(10)-C(11)	114.72(10)
N(1)-C(5)-C(4)	123.44(11)	C(9)-C(10)-C(11)	120.82(11)
N(2)-C(6)-N(4)	126.59(10)	C(12)-C(11)-C(10)	119.54(11)
N(2)-C(6)-C(1)	116.78(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120.69(11)
N(4)-C(6)-C(1)	116.63(10)	C(12)-C(13)-C(8)	119.67(11)
N(3)-C(7)-C(8)	121.67(10)	C(5)-N(1)-C(1)	117.47(10)
C(13)-C(8)-C(9)	119.96(10)	C(6)-N(2)-N(3)	110.37(9)
C(13)-C(8)-C(7)	119.18(10)	C(7)-N(3)-N(2)	113.60(9)
C(9)-C(8)-C(7)	120.86(10)	C(10)-O-C(14)	117.39(9)
C(10)-C(9)-C(8)	119.30(11)		

**Tabelle 32:** Torsionswinkel [°].

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	1.08(16)	O-C(10)-C(11)-C(12)	178.71(11)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.35(10)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.97(18)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.76(17)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.11(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.14(18)	C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	1.21(18)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.8(2)	C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-1.25(17)
N(1)-C(1)-C(6)-N(2)	-171.74(10)	C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	179.56(10)
C(2)-C(1)-C(6)-N(2)	8.67(15)	C(4)-C(5)-N(1)-C(1)	-0.56(18)
N(1)-C(1)-C(6)-N(4)	8.81(14)	C(2)-C(1)-N(1)-C(5)	-0.42(16)
C(2)-C(1)-C(6)-N(4)	-170.79(10)	C(6)-C(1)-N(1)-C(5)	179.99(10)
N(3)-C(7)-C(8)-C(13)	-175.78(11)	N(4)-C(6)-N(2)-N(3)	1.08(16)
N(3)-C(7)-C(8)-C(9)	5.04(17)	C(1)-C(6)-N(2)-N(3)	-178.31(8)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.19(16)	C(8)-C(7)-N(3)-N(2)	-176.97(9)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	179.37(10)	C(6)-N(2)-N(3)-C(7)	-177.20(10)
C(8)-C(9)-C(10)-O	-178.73(10)	C(9)-C(10)-O-C(14)	-3.03(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.92(17)	C(11)-C(10)-O-C(14)	177.31(12)

**Tabelle 33:** Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(4)-H(01)...N(1)#1	0.891(13)	2.240(13)	3.0405(14)	149.4(13)
N(4)-H(02)...N(3)#2	0.871(14)	2.446(15)	3.2046(14)	146.0(14)
C(3)-H(3)...O#3	0.95	2.67	3.2499(14)	120.2

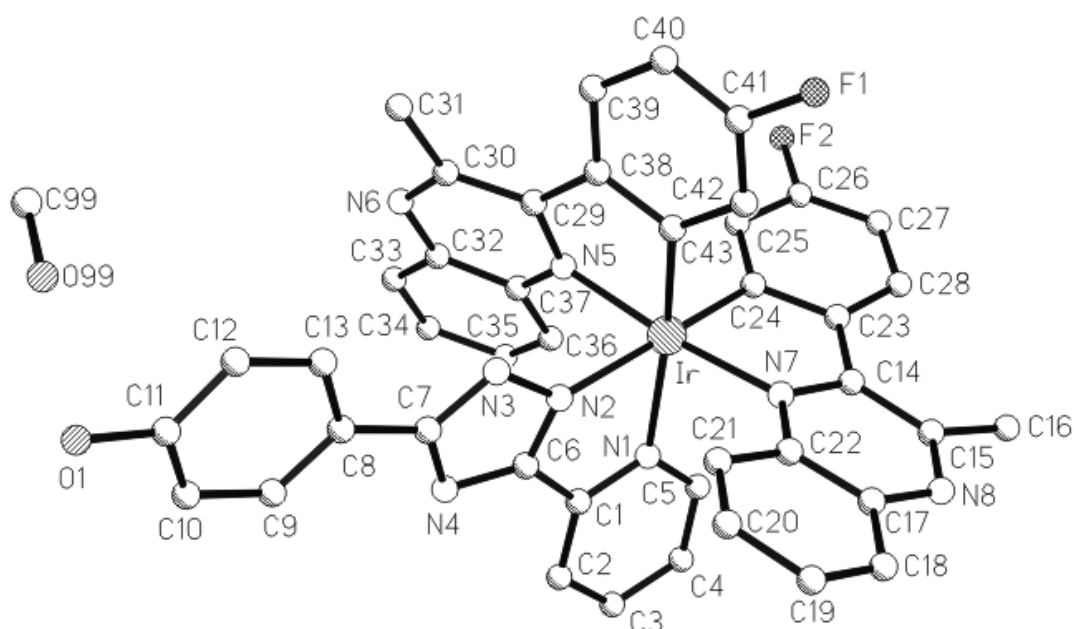
Symmetrietransformationen für äquivalente Atome:

#1  $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$

#2  $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$

#3  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

**8.7 *mer*-Bis[5-fluor-2-(3-methylchinoxalin-2-yl- $\kappa N^1$ )phenyl- $\kappa C^1$ ][3-(4-hydroxyphenyl)-5-(2-pyridyl- $\kappa N$ )-1,2,4-triazol-1-ido]-iridium(III)  
Methanol-Solvat (82)**





Z	4
Dichte (berechnet)	1.681 Mg m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.672 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1856
Kristallgröße	0.22 × 0.13 × 0.10 mm <sup>3</sup>
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.60 bis 31.14°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -26 ≤ k ≤ 27, -23 ≤ l ≤ 25
Anzahl gemessener Reflexionen	98506
Unabhängige Reflexionen	11892 [R(int) = 0.0562]
Vollständigkeit zu $\theta = 30.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen
Max. und min. Transmission	0.7103 und 0.5666
Strukturverfeinerung	Kleinstquadrat-Vollmatrix an F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	11892 / 1 / 525
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.035
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0558
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0617
Größtes Maximum und Minimum	1.638 und -0.727 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 34:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ir	227.5(1)	7371.3(1)	2617.9(1)	15.6(1)
O(1)	6119.2(18)	5381.9(10)	7235.7(11)	29.2(4)
F(1)	875.7(16)	5293.9(9)	755.0(11)	38.1(4)
F(2)	66.7(15)	9082.4(8)	202.8(9)	31.0(3)
C(1)	-167(2)	7856.9(12)	4144.5(13)	18.5(4)
C(2)	-635(2)	8179.7(14)	4693.4(15)	26.8(5)
C(3)	-1647(3)	8609.9(15)	4429.3(16)	32.1(6)
C(4)	-2170(2)	8708.4(14)	3625.9(16)	28.2(5)
C(5)	-1662(2)	8371.5(13)	3109.1(14)	21.9(5)
C(6)	862(2)	7372.4(12)	4364.3(14)	17.9(4)
C(7)	2373(2)	6745.3(12)	4898.9(13)	18.3(4)

---

C(8)	3383(2)	6405.7(12)	5495.4(14)	19.7(4)
C(9)	3652(2)	6580.0(13)	6289.8(14)	21.8(5)
C(10)	4590(2)	6246.6(13)	6859.9(14)	23.6(5)
C(11)	5267(2)	5721.7(13)	6646.8(14)	23.3(5)
C(12)	5043(3)	5566.7(15)	5854.4(16)	33.8(6)
C(13)	4111(3)	5906.9(15)	5289.7(16)	31.3(6)
C(14)	-2285(2)	7141.1(13)	1578.7(13)	18.6(4)
C(15)	-3550(2)	6891.3(13)	1338.6(14)	22.3(5)
C(16)	-4563(2)	7200.1(16)	680.6(17)	32.3(6)
C(17)	-3036(2)	6058.6(13)	2314.4(15)	23.3(5)
C(18)	-3404(2)	5487.4(15)	2685.0(17)	30.9(6)
C(19)	-2566(2)	5146.4(14)	3284.1(17)	30.7(6)
C(20)	-1327(2)	5359.4(13)	3520.9(16)	26.9(5)
C(21)	-945(2)	5917.7(13)	3177.8(15)	23.9(5)
C(22)	-1799(2)	6288.6(12)	2574.4(14)	19.1(4)
C(23)	-1774(2)	7687.3(12)	1190.6(14)	19.6(4)
C(24)	-526(2)	7857.9(12)	1598.0(14)	19.5(4)
C(25)	72(2)	8340.7(12)	1249.6(14)	21.4(5)
C(26)	-543(2)	8620.8(13)	529.6(15)	24.0(5)
C(27)	-1749(3)	8459.1(14)	120.4(15)	29.0(6)
C(28)	-2371(2)	7990.6(14)	452.5(15)	27.5(5)
C(29)	2858(2)	7446.1(12)	2825.8(14)	18.8(4)
C(30)	4122(2)	7612.4(14)	3270.5(15)	23.0(5)
C(31)	5189(2)	7140.6(17)	3305.9(17)	33.3(6)
C(32)	3481(2)	8634.5(13)	3688.3(15)	25.5(5)
C(33)	3789(3)	9270.4(15)	4095.4(18)	36.5(7)
C(34)	2889(3)	9742.6(16)	4086(2)	43.7(8)
C(35)	1651(3)	9602.4(15)	3663.3(19)	35.7(7)
C(36)	1321(3)	8985.2(13)	3270.3(16)	27.4(5)
C(37)	2231(2)	8485.8(12)	3287.0(14)	20.6(5)
C(38)	2429(2)	6852.7(12)	2302.5(13)	19.5(4)
C(39)	3165(2)	6451.2(13)	1962.0(15)	24.0(5)
C(40)	2646(3)	5927.7(14)	1437.8(16)	28.5(5)
C(41)	1397(2)	5807.5(13)	1269.4(15)	26.1(5)
C(42)	632(2)	6197.4(13)	1579.4(14)	22.5(5)
C(43)	1139(2)	6739.7(12)	2101.6(13)	18.9(4)
C(99)	8246(3)	5103.3(15)	6373(2)	42.9(8)
N(1)	-663.0(17)	7955.4(10)	3358.3(11)	18.4(4)
N(2)	1073.5(17)	6996.9(10)	3786.9(11)	17.0(4)

N(3)	2068.5(17)	6585.3(10)	4123.9(11)	17.0(4)
N(4)	1647.4(18)	7238.6(10)	5074.8(12)	20.7(4)
N(5)	1938.6(18)	7855.6(10)	2908.0(11)	18.1(4)
N(6)	4404(2)	8174.6(12)	3697.2(12)	25.7(4)
N(7)	-1454.9(18)	6862.7(10)	2218.6(11)	18.4(4)
N(8)	-3893.7(19)	6376.4(12)	1706.9(13)	25.9(4)
O(99)	7502.4(17)	4614.2(10)	6615.5(11)	26.2(4)

**Tabelle 35:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

Ir-C(24)	1.989(2)	C(14)-C(15)	1.449(3)
Ir-C(43)	1.990(2)	C(14)-C(23)	1.469(3)
Ir-N(7)	2.070(2)	C(15)-N(8)	1.311(3)
Ir-N(5)	2.073(2)	C(15)-C(16)	1.493(4)
Ir-N(2)	2.1326(19)	C(17)-N(8)	1.361(3)
Ir-N(1)	2.1939(19)	C(17)-C(22)	1.409(3)
O(1)-C(11)	1.359(3)	C(17)-C(18)	1.409(4)
F(1)-C(41)	1.356(3)	C(18)-C(19)	1.362(4)
F(2)-C(26)	1.359(3)	C(19)-C(20)	1.400(4)
C(1)-N(1)	1.352(3)	C(20)-C(21)	1.369(3)
C(1)-C(2)	1.389(3)	C(21)-C(22)	1.404(3)
C(1)-C(6)	1.453(3)	C(22)-N(7)	1.387(3)
C(2)-C(3)	1.378(4)	C(23)-C(28)	1.408(3)
C(3)-C(4)	1.383(4)	C(23)-C(24)	1.420(3)
C(4)-C(5)	1.384(3)	C(24)-C(25)	1.400(3)
C(5)-N(1)	1.349(3)	C(25)-C(26)	1.369(3)
C(6)-N(4)	1.332(3)	C(26)-C(27)	1.377(4)
C(6)-N(2)	1.334(3)	C(27)-C(28)	1.383(4)
C(7)-N(3)	1.349(3)	C(29)-N(5)	1.350(3)
C(7)-N(4)	1.354(3)	C(29)-C(30)	1.448(3)
C(7)-C(8)	1.459(3)	C(29)-C(38)	1.461(3)
C(8)-C(13)	1.386(3)	C(30)-N(6)	1.306(3)
C(8)-C(9)	1.391(3)	C(30)-C(31)	1.500(4)
C(9)-C(10)	1.385(3)	C(32)-N(6)	1.368(3)
C(10)-C(11)	1.389(3)	C(32)-C(37)	1.410(4)
C(11)-C(12)	1.385(3)	C(32)-C(33)	1.412(4)
C(12)-C(13)	1.383(4)	C(33)-C(34)	1.363(4)
C(14)-N(7)	1.349(3)	C(34)-C(35)	1.404(5)

C(35)-C(36)	1.373(4)	N(4)-C(7)-C(8)	123.1(2)
C(36)-C(37)	1.405(3)	C(13)-C(8)-C(9)	118.0(2)
C(37)-N(5)	1.380(3)	C(13)-C(8)-C(7)	121.3(2)
C(38)-C(39)	1.401(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.8(2)
C(38)-C(43)	1.414(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.9(2)
C(39)-C(40)	1.379(4)	C(9)-C(10)-C(11)	120.3(2)
C(40)-C(41)	1.375(4)	O(1)-C(11)-C(12)	123.2(2)
C(41)-C(42)	1.381(3)	O(1)-C(11)-C(10)	117.7(2)
C(42)-C(43)	1.401(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119.1(2)
C(99)-O(99)	1.415(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.0(2)
N(2)-N(3)	1.361(3)	C(12)-C(13)-C(8)	121.6(2)
		N(7)-C(14)-C(15)	119.5(2)
C(24)-Ir-C(43)	90.55(9)	N(7)-C(14)-C(23)	114.0(2)
C(24)-Ir-N(7)	79.23(9)	C(15)-C(14)-C(23)	126.5(2)
C(43)-Ir-N(7)	96.03(9)	N(8)-C(15)-C(14)	121.4(2)
C(24)-Ir-N(5)	97.28(9)	N(8)-C(15)-C(16)	114.7(2)
C(43)-Ir-N(5)	79.24(9)	C(14)-C(15)-C(16)	123.9(2)
N(7)-Ir-N(5)	174.16(7)	N(8)-C(17)-C(22)	121.4(2)
C(24)-Ir-N(2)	171.62(8)	N(8)-C(17)-C(18)	118.7(2)
C(43)-Ir-N(2)	95.59(8)	C(22)-C(17)-C(18)	119.9(2)
N(7)-Ir-N(2)	105.70(7)	C(19)-C(18)-C(17)	120.5(2)
N(5)-Ir-N(2)	78.34(7)	C(18)-C(19)-C(20)	119.5(2)
C(24)-Ir-N(1)	98.87(8)	C(21)-C(20)-C(19)	121.3(2)
C(43)-Ir-N(1)	170.50(8)	C(20)-C(21)-C(22)	120.1(2)
N(7)-Ir-N(1)	84.59(7)	N(7)-C(22)-C(21)	122.0(2)
N(5)-Ir-N(1)	100.65(7)	N(7)-C(22)-C(17)	119.4(2)
N(2)-Ir-N(1)	75.16(7)	C(21)-C(22)-C(17)	118.6(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122.2(2)	C(28)-C(23)-C(24)	120.2(2)
N(1)-C(1)-C(6)	114.7(2)	C(28)-C(23)-C(14)	126.0(2)
C(2)-C(1)-C(6)	123.0(2)	C(24)-C(23)-C(14)	113.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(2)	C(25)-C(24)-C(23)	118.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.2(2)	C(25)-C(24)-Ir	125.69(18)
C(3)-C(4)-C(5)	119.0(2)	C(23)-C(24)-Ir	116.31(17)
N(1)-C(5)-C(4)	122.5(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119.8(2)
N(4)-C(6)-N(2)	113.5(2)	F(2)-C(26)-C(25)	118.4(2)
N(4)-C(6)-C(1)	129.2(2)	F(2)-C(26)-C(27)	118.3(2)
N(2)-C(6)-C(1)	117.2(2)	C(25)-C(26)-C(27)	123.3(2)
N(3)-C(7)-N(4)	114.1(2)	C(26)-C(27)-C(28)	118.4(2)
N(3)-C(7)-C(8)	122.7(2)	C(27)-C(28)-C(23)	120.3(2)

N(5)-C(29)-C(30)	118.7(2)	F(1)-C(41)-C(42)	117.8(2)
N(5)-C(29)-C(38)	114.0(2)	C(40)-C(41)-C(42)	123.4(2)
C(30)-C(29)-C(38)	127.2(2)	C(41)-C(42)-C(43)	119.2(2)
N(6)-C(30)-C(29)	122.0(2)	C(42)-C(43)-C(38)	118.0(2)
N(6)-C(30)-C(31)	115.2(2)	C(42)-C(43)-Ir	126.52(18)
C(29)-C(30)-C(31)	122.8(2)	C(38)-C(43)-Ir	115.51(17)
N(6)-C(32)-C(37)	121.5(2)	C(5)-N(1)-C(1)	118.0(2)
N(6)-C(32)-C(33)	119.1(2)	C(5)-N(1)-Ir	126.94(16)
C(37)-C(32)-C(33)	119.4(2)	C(1)-N(1)-Ir	115.02(15)
C(34)-C(33)-C(32)	120.3(3)	C(6)-N(2)-N(3)	107.18(18)
C(33)-C(34)-C(35)	120.1(3)	C(6)-N(2)-Ir	115.58(15)
C(36)-C(35)-C(34)	120.9(3)	N(3)-N(2)-Ir	134.03(14)
C(35)-C(36)-C(37)	119.8(3)	C(7)-N(3)-N(2)	103.79(17)
N(5)-C(37)-C(36)	121.7(2)	C(6)-N(4)-C(7)	101.35(19)
N(5)-C(37)-C(32)	118.9(2)	C(29)-N(5)-C(37)	119.2(2)
C(36)-C(37)-C(32)	119.4(2)	C(29)-N(5)-Ir	113.87(16)
C(39)-C(38)-C(43)	120.7(2)	C(37)-N(5)-Ir	125.96(15)
C(39)-C(38)-C(29)	125.4(2)	C(30)-N(6)-C(32)	118.6(2)
C(43)-C(38)-C(29)	113.7(2)	C(14)-N(7)-C(22)	118.7(2)
C(40)-C(39)-C(38)	120.5(2)	C(14)-N(7)-Ir	115.88(16)
C(41)-C(40)-C(39)	118.2(2)	C(22)-N(7)-Ir	125.34(16)
F(1)-C(41)-C(40)	118.8(2)	C(15)-N(8)-C(17)	119.2(2)

**Tabelle 36:** Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(01)...O(99)	0.83(3)	1.82(3)	2.627(3)	164(4)
O(99)-H(099)...N(3)#1	0.82(3)	1.97(3)	2.773(3)	167(3)

Symmetrietransformationen für äquivalente Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+1



## 9 Literaturverzeichnis

- [1] S. Alvarez, *New J. Chem.* **2008**, 32, 571–580.
- [2] T. A. Edison, *Patent*, US 223898, **1880**.
- [3] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 43–49.
- [4] P. Tempfer, „Nicht die beste Alternative“, *Wiener Zeitung*, 04. März **2009**.
- [5] H. A. Höppe, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3626–3636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3572–3582.
- [6] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3250–3271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3084–3103.
- [7] H.-C. Lu, H.-K. Chen, T.-Y. Tseng, W.-L. Kuo, M. S. Alam, B.-M. Cheng, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2005**, 144–147, 983–985.
- [8] „Konkurrenz für Glühbirne und Energiesparlampe“, *Isenhagener Kreisblatt*, 14. Mai **2009**.
- [9] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **1953**, 50, 64–68.
- [10] S. A. VanSlyke, C. W. Tang, *Patent*, US 4539507, **1985**.
- [11] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913–915.
- [12] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539–541.
- [13] G. Gu, Z. Shen, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 725–728.
- [14] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 811–824.
- [15] *Broschüre*, „Chemie macht Zukunft“, Verband der chemischen Industrie e.V., September **2008**.
- [16] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 76–86.
- [17] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 336–347.
- [18] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, 477–479.
- [19] M. M. Ling, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4824–4840.
- [20] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Riedl, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 738–741.
- [21] G. Witte, C. Wöll, *Phys. Status Solidi A* **2008**, 205, 497–510.

- [22] M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. Ban, S. Forrest, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1505–1514.
- [23] E. Baranoff, S. Suárez, P. Bugnon, C. Barolo, R. Buscaino, R. Scopelliti, L. Zuppiroli, M. Graetzel, K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6575–6577.
- [24] J. Lu, Y. Jin, J. Ding, Y. Tao, M. Day, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 593–601.
- [25] K. Meerholz, *Nature* **2005**, *437*, 327–328.
- [26] J. Meyer, D. Schneidenbach, T. Winkler, S. Hamwi, T. Weimann, P. Hinze, S. Ammermann, H.-H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 233305.
- [27] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1–26.
- [28] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704–1711.
- [29] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953–1010.
- [30] J. Huang, X. Wang, A. J. deMello, J. C. deMello, D. D. C. Bradley, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3551–3554.
- [31] X.-W. Zhang, X.-Y. Jiang, M.A. Khan, J. Cao, J.-W. Ma, L. Zhang, J. Li, Khizar-ul-Haq, W.-Q. Zhu, Z.-L. Zhang, *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 652–656.
- [32] J. Shi, C. W. Tang, C. H. Chen, *Patent*, US 5,646,948, **1997**.
- [33] J. Meyer, T. Winkler, S. Hamwi, S. Schmale, H.-H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, W. Kowalsky, T. Riedl, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3839–3843.
- [34] T. Rabe, S. Hamwi, J. Meyer, P. Görrn, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 151103.
- [35] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Dobbertin, T. Riedl, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 235321.
- [36] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 197–199.
- [37] X. Jiang, Z. Zhang, W. Zhao, W. Zhu, B. Zhang, S. Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 473–476.
- [38] Y. Jin, J. Kim, S. H. Park, H. Kim, K. Lee, H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1807–1818.
- [39] Y. Goo, Y. Jin, S. Song, J. Y. Kim, K. Lee, K. Suh, *Proc. SPIE* **2008**, *6910*, 69101G.
- [40] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *212*, 1–48.
- [41] F. He, G. Cheng, H. Zhang, Y. Zheng, Z. Xie, B. Yang, Y. Ma, S. Liu, J. Shen, *Chem. Commun.* **2003**, 2206–2207.



- [42] M.-F. Lin, L. Wang, W.-K. Wong, K.-W. Cheah, H.-L. TAM, M.-T. Lee, M.-H. Ho, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 073517.
- [43] H. Yang, Y. Zhao, J. Hou, S. Liu, *Displays* **2006**, *27*, 183–185.
- [44] X. Gong, M. R. Robinson, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 581–585.
- [45] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 151–154.
- [46] I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 385–391.
- [47] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304–4312.
- [48] E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Fröhlich, L. De Cola, A. van Dijken, M. Büchel, H. Börner, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11082–11093.
- [49] M. Xu, G. Y. Wang, R. Zhou, Z. W. An, Q. Zhou, W. L. Li, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3149–3154.
- [50] Y. You, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12438–12439.
- [51] A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5927–5932.
- [52] V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 1494–1495.
- [53] S. Jung, Y. Kang, H.-S. Kim, Y.-H. Kim, C.-L. Lee, J.-J. Kim, S.-K. Lee, S.-K. Kwon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *16*, 3415–3423.
- [54] S. Lee, K.-M. Park, K. Yang, Y. Kang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1030–1037.
- [55] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082–2084.
- [56] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234–239.
- [57] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622–1624.
- [58] P.-C. Wu, *Patent*, US 0286404 A1, **2006**.
- [59] C.-F. Chang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, Y.-C. Chiu, C.-C. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.-H. Chang, C.-C. Wu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4618–4621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4542–4545.
- [60] C. S. K. Mak, A. Hayer, S. I. Pascu, S. E. Watkins, A. B. Holmes, A. Köhler, R. H.

- Friend, *Chem. Commun.* **2005**, 4708–4710.
- [61] D. Schneidenbach, S. Ammermann, M. Debeaux, A. Freund, M. Zöllner, C. Daniliuc, P. G. Jones, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 397–406.
- [62] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143–203.
- [63] P. Coppo, E. A. Plummer, L. De Cola, *Chem. Commun.* **2004**, 1774–1775.
- [64] S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque, L. De Cola, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10509–10521.
- [65] H. J. Bolink, E. Coronado, S. G. Santamaria, M. Sessolo, N. Evans, C. Klein, E. Baranoff, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Commun.* **2007**, 3276–3278.
- [66] T. Hayakawa, M.-a. Kakimoto, T. Katsura, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, *Patent*, JP 269772 A, **2007**.
- [67] Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita, M.-a. Kakimoto, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 584–590.
- [68] Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita, M.-a. Kakimoto, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2532–2537.
- [69] M. Suzuki, S. Tokito, F. Sato, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama, T. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 103507.
- [70] C. Schütz, B. Höfer, F. Jaiser, H. Krueger, M. Thesen, S. Janietz and A. Köhler, *Phys. Stat. Sol. B*, **2008**, *245*, 810–813.
- [71] K.-Y. Peng, S.-A. Chen, W.-S. Fann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11388–11397.
- [72] M. W. Thesen, H. Krueger, S. Janietz, A. Wedel, M. Graf, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 389–402.
- [73] N. B. McKeown, S. Badriya, M. Helliwell, M. Shkunov, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2088–2094.
- [74] M. W. Thesen, H. Krüger, S. Janietz, A. Wedel, M. Debeaux, W. Kowalsky, H.-H. Johannes: „Screening of charge transport structures for solution processable phosphorescent PLEDs in regard to their performance“, International Krutyn Summer School 2009, Krutyn (Polen), 02.–08. Juni **2009**.
- [75] M. W. Thesen, B. Höfer, M. Debeaux, S. Janietz, A. Wedel, A. Köhler, H.-H. Johannes, H. Krueger, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3417–3430.
- [76] J. Pommerehne, A. Selz, K. Book, F. Koch, U. Zimmermann, Chr. Unterlechner, J. H.

- Wendorff, W. Heitz, H. Bässler, *Macromol.* **1997**, *30*, 8270–8277.
- [77] J. M. Son, Y. Sakaki, K. Ogino, H. Sato, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1307–1314.
- [78] S. Dailey, W. J. Feast, R. J. Peace, I. C. Sage, S. Till, E. L. Wood, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2238–2243.
- [79] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.
- [80] L. Deng, P. T. Furuta, S. Garon, J. Li, D. Kavulak, M. E. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 386–395.
- [81] M. Takeuchi, S. Naijo, N. Ito, K. Shirane, T. Igarashi, Y. Takahashi, M. Kamachi, *Patent*, WO 03001616, **2003**.
- [82] A. Otsubo, Y. Takahashi, *Patent*, JP 010653, **2008**.
- [83] M. Suzuki, T. Hatakeyama, S. Tokito and F. Sato, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2004**, *10*, 115–120.
- [84] B. Ma, B. J. Kim, D. A. Poulsen, S. J. Pastine, J. M. J. Fréchet, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1024–1031.
- [85] M. Debeaux, M. W. Thesen, D. Schneidenbach, H. Hopf, S. Janietz, H. Krüger, A. Wedel, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 399–408.
- [86] C. H. Roeder, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 25–35.
- [87] V. V. Korshak, A. L. Rusanov, D. S. Tugushi, and G. M. Cherkasova, *Macromol.* **1972**, *5*, 807–812.
- [88] R. D. Kimbrough, *Environ. Health Perspect.* **1976**, *14*, 51–56.
- [89] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 21. Auflage, **2000**.
- [90] W.-S. Huang, J. T. Lin, C.-H. Chien, Y.-T. Tao, S.-S. Sun, Y.-S. Wen, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2480–2488.
- [91] T. C. Wong, J. Kovac, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 61–64.
- [92] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.
- [93] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508–524.
- [94] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [95] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759–4763.
- [96] K. Takimiya, N. Niihara, T. Otsubo, *Synthesis* **2005**, *10*, 1589–1592.

- [97] M. J. Zöllner, U. Jahn, E. Becker, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Chem. Commun.* **2009**, 565–567.
- [98] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer, Berlin, **2001**, Kapitel 5.
- [99] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Auflage, Weinheim, **1994**, Kapitel 31.
- [100] G. Häfelfinger, C. Regelman, *J. Comput. Chem.* **1987**, 8, 1057–1065.
- [101] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551–554.
- [102] C.-C. Hsiao, A.-E. Hsiao, S.-A. Chen, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1982–1988.
- [103] C.-H. Chen, W.-S. Huang, M.-Y. Lai, W.-C. Tsao, J. T. Lin, Y.-H. Wu, T.-H. Ke, L.-Y. Chen, C.-C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2661–2670.
- [104] J.-H. Jou, Y.-S. Chiu, R.-Y. Wang, H.-C. Hu, C.-P. Wang, H.-W. Lin, *Org. Electron.* **2006**, 7, 8–15.
- [105] T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 4824–4826.
- [106] S. H. Kim, K. S. Yook, J. Y. Lee, J. Jang, *J. Lumines.* **2009**, 129, 389–392.
- [107] Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita, M.-a. Kakimoto, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 262–263.
- [108] W.-Y. Wong, G.-J. Zhou, X.-M. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 315–323.
- [109] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Org. Electron.* **2009**, 10, 515–520.
- [110] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 21285–21292.
- [111] K. Matyjaszewski, in *Handbook of Radical Polymerization* (Eds: K. Matyjaszewski, T. P. Davis), Wiley and Sons, New York, USA **2003**, Kapitel 8.
- [112] S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6647–6653.
- [113] Y. You, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12438–12439.
- [114] S. Ammermann, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2009**.
- [115] D. Schneidenbach, S. Ammermann, H. Gargouri, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *EL2008 Proceedings* **2008**, 45–47.
- [116] D. Schneidenbach, S. Ammermann, M. Debeaux, A. Freund, M. Zöllner, C. Daniliuc,

- P. G. Jones, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 397–406.
- [117] F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 931–933.
- [118] F. H. Case, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 1001–1005.
- [119] J. Roppe, N. D. Smith, D. Huang, L. Tehrani, B. Wang, J. Anderson, J. Brodtkin, J. Chung, X. Jiang, C. King, B. Munoz, M. A. Varney, P. Prasit, N. D. P. Cosford, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4645–4648.
- [120] D. Vourloumis, M. Takahashi, G. C. Winters, J. Zhou, R. Duchene, *Patent*, WO 110351 A3, **2004**.
- [121] W. R. Browne, F. Weldon, A. Guckian, J. G. Vos, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1467–1487.
- [122] L. Cheng, W.-X. Zhang, B.-H. Ye, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1135–1143.
- [123] J. E. Franic, L. A. Gorczya, G. C. Mazzenga, H. Meckler, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5133–5136.
- [124] Ş. Bahçeci, H. Yüksek, M. Serdar, *Indian J. Chem.* **2005**, *44B*, 568–572.
- [125] E. J. Browne, J. B. Poyla, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 824–830.
- [126] R. J. Sunderg, S. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 117–122.
- [127] T. J. Donohoe, D. J. Johnson, L. H. Mace, R. E. Thomas, J. Y. K. Chiu, J. S. Rodrigues, R. G. Compton, C. E. Banks, P. Tomcik, M. J. Bamford, O. Ichihara, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1071–1084.
- [128] V. Mamane, E. Aubert, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7294–7300.
- [129] J. H. Seo, S. C. Lee, Y. K. Kim, Y. S. Kim, *Thin Solid Films* **2009**, 4119–4121.
- [130] Z. Liu, Z. Bian, D. Nie, G. Z. Gong, Z. Li, C. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1441–1448.
- [131] A. C. Lees, B. Evrard, T. E. Keyes, J. G. Vos, C. J. Kleverlaan, M. Alebbi, C. A. Bignozzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2309–2317.
- [132] D. L. Rathbone, K. J. Tims, *Drug Des. Dis.* **1998**, *15*, 269–275.
- [133] J. B. Medwid, R. Paul, J. S. Baker, J. A. Brockman, M. T. Du, W. A. Hallett, J. W. Hanifin, R. A. Hardy, Jr., M. E. Tarrant, L. W. Torley, S. Wrenn, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 1230–1241.
- [134] T. J. Harrison, G. R. Dake, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10872–10874.
- [135] X.-Y. Wang, A. Kimyonok, M. Weck, *Chem. Commun.* **2006**, 3933–3935.

- [136] D. A. Poulsen, B. J. Kim, B. Ma, C. S. Zonte, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2009**, *22*, 77–82.
- [137] P. G. Jones, M. Debeaux, A. Weinkauff, H. Hopf, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, m66–m67.
- [138] P. G. Jones, S. Ammermann, C. Daniliuc, W.-W. du Mont, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2202–m2004.
- [139] A. Auffrant, A. Barbieri, F. Barigelletti, J. Lacour, P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6911–6919.
- [140] M.-L. Xu, G.-B. Che, X.-Y. Li, Q. Xiao, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m28.
- [141] A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1928–1937.
- [142] S. O. Jung, Q. Zhao, J.-W. Park, S. O. Kim, Y.-H. Kim, H.-Y. Oh, J. Kim, S.-K. Kwon, Y. Kang, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1066–1073.
- [143] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7992–8003.
- [144] M. Debeaux, S. Ammermann, H. Hopf, W. Kowalsky, H. Krüger, M. W. Thesen, A. Wedel, U. J. Weinaug, H.-H. Johannes, *EL2008 Proceedings* **2008**, 101–104.
- [145] W. Shi, L. Wang, F. Huang, R. Liu, W. Yang, Y. Cao, *Polym. Int.* **2009**, *58*, 373–379.
- [146] S. W. Tsang, S. C. Tse, K. L. Tong, S. K. So, *Org. Electron.* **2007**, *7*, 474–479.
- [147] Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka, J. Bardeker, M. T. Zin, R. Schofield, Y. Chi, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 300–304.
- [148] C. J. Huang, C. C. Kang, T. C. Lee, W. R. Chen, T. H. Meen, *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1292–1297.
- [149] A. C. Arango, D. C. Oertel, Y. Xu, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 860–863.
- [150] H. Meng, N. Herron, in *Organic light-emitting materials and devices* (Eds: Z. R. Li, H. Meng), Taylor & Francis, Boca Raton, USA **2007**, Kapitel 3.
- [151] E. Orselli, R. Q. Albuquerque, P. M. Fransen, R. Fröhlich, H. M. Janssen, L. De Cola, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4579–4590.
- [152] Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka, J. Bardeker, M. T. Zin, R. Schofield, Y. Chi, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 300–304.
- [153] D. Gupta, M. Katiyar and Deepak, *Opt. Mater.* **2006**, *28*, 295–301.
- [154] M. Mazzeo, D. Pisignano, F. Della Sala, J. Thompson, R. I. R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, G. Sotgiu, G. Barbarella, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 334–336.

- 
- [155] M. Mazzeo, D. Pisignano, L. Favaretto, G. Sotgiu, G. Barbarella, R. Cingolani, G. Gigli, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 675–677.
- [156] B. W. D’Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1032–1036.
- [157] G. D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57–87.
- [158] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [159] I. Ferrer, E. M. Thurman, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 2538–2539.
- [160] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [161] L. N. Pushkina, S. A. Mazalov, I. Postovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, *32*, 2624–2633.